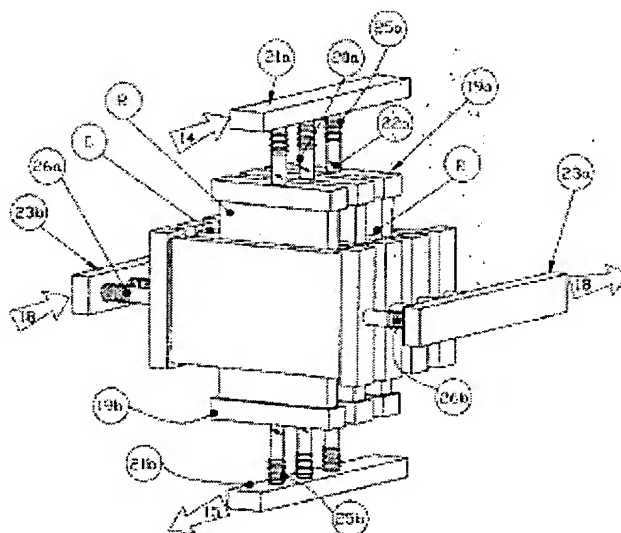


Modular reactor for an exothermic reaction with reaction and heat-extracting plates alternating in a sandwich, with channels for catalyst and reaction, and for exchange fluid respectively

Patent number: FR2824755
Publication date: 2002-11-22
Inventor: CZERNICHOWSKI ALBIN; CZERNICHOWSKI ECZYSLOVO
Applicant: PHYSIQUES ET CHIMIQUES (FR)
Classification:
 - international: B01J8/02; B01J8/06; B01J19/24; B01J38/00; C07C1/04
 - european: F28D9/00L; B01J19/24R4; C07C1/04B2; C10G2/00B2F2; F28F13/12
Application number: FR20010006622 20010515
Priority number(s): FR20010006622 20010515

Abstract of FR2824755

Reaction plates (R) containing the catalyst and heat-bearing plates (C) to extract heat during the reaction and supply heat to initiate it are enclosed by load plates (F) connected together by several bolts enclosing the sandwich. The circulations of reactant, fluid containing products and heat-bearing fluid are controlled (for composition, flow rate, temperature, pressure). Modular reactor with stacked plates, packed together closely in a compact sandwich to carry out an exothermic process such as the Fischer-Tropsch (FT) catalytic synthesis of liquid hydrocarbons by selective hydrogenation of CO by hydrogen. Each reaction plate has a length from inlet to outlet not greater than 3m. The plates are flat and parallel to each other, and contain elongated circular, rectangular or other section channels with the same section as no more than a 16 mm diameter tube. The channels are separated by dividers and open at each end at an inlet and an outlet. The channels are separated from the two faces by face plates of reduced thickness to allow heat exchange preventing the active catalyst filling each channel from overheating. The active catalyst particles in the channel are 3 mm or less and fill the whole length of the channel, resting on an exit mesh fixed in each channel. An inlet mesh at the top of each channel prevents particles from accidentally flowing through the inlet. The meshes are fine enough to hold the particles whilst allowing the unconverted fluid and products to circulate. The faceplates and dividers are designed to just reach 5 MPa at the operating temperature, knowing that each



BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

plate cannot reach this pressure outside the sandwich assembly. The body is metallic or other material with a thermal conduction an order of magnitude greater than that of the catalyst particles. The material is chemically inert with respect to the particles, the reactant gas and synthesis products such as water and hydrocarbons, and can withstand temperatures of up to 500 deg C. The reactor can be used as a module where between 2 and 20 reaction plates are assembled edge to edge so the assembled plate operates as a larger reaction plate. Each heat-bearing plate evacuates the energy produced by the exothermic reaction in the neighboring reaction plates to maintain a temperature constant within 1 deg C in the channels. The heat-bearing plates also assist the start-up of the reaction by carrying heat to the reaction plates. The plates are similar to the reaction plates: flat and parallel to each other extending from inlet to outlet. The channels are separated by dividers and faceplates, opening at inlet and outlet. Bends in the channels create turbulence and the channels are connected to means of supplying and extracting the fluid. The thicknesses of the channels, dividers and faceplates are just sufficient to withstand the temperature of the catalytic synthesis (380 deg C) whilst ensuring good heat exchange. The channels are completely filled with fluid and the heat-bearing plates are made of a chemically inert material like the reaction plates. The bolts holding the load plates together can be partially replaced with cables. Reaction and heat-bearing plates and their connections are designed so they can easily be replaced and the plate assembly is non-definitive. The channels in the reaction plates run vertically or within 1 radian of vertical and those in the heat-bearing plates run horizontally or within 1 radian of horizontal. Tens or hundreds of pairs of R and C plates can be stacked together to form a parallelepiped assembly several tens of meters long with the same height as the length of the plates and the same width as the plates or a multiple thereof in the case of modular assembly. The assembly does not need to be encased or pressurized and is open to the sky to make assembly, start-up and maintenance easier. The outside of the reactor can be covered with an insulating layer such as glass or mineral wool to reduce heat losses.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 15.05.01.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.11.02 Bulletin 02/47.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ETUDES CHIMIQUES ET PHYSI-
QUES Société à responsabilité limitée — FR.

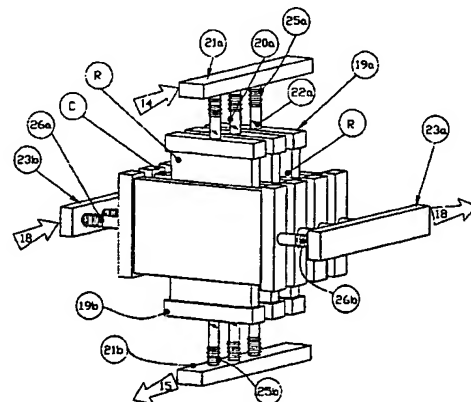
⑦② Inventeur(s) : CZERNICHOWSKI ECZYSLOVO et
CZERNICHOWSKI ALBIN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

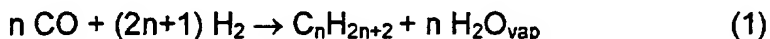
⑤④ REACTEUR A PLAQUES ET SON FONCTIONNEMENT DANS UN PROCEDE CATALYTIQUE EXOTHERMIQUE.

⑤⑦ L'invention décrit un réacteur compact à multiples plaques empilées et fortement serrées ainsi que la manière d'y conduire des réactions fortement exothermiques, telles que la synthèse Fischer-Tropsch des hydrocarbures en présence de grains d'un catalyseur fin remplissant les canaux de plaques dites réactives (R). D'autres plaques métalliques voisines, dites plaques caloporteuses (C), d'une taille et forme similaires, sont parcourues par un fluide caloporteur. Les plaques C sont fortement serrées des deux côtés de chaque plaque R pour assurer un très bon contact thermique entre elles. L'activation du catalyseur s'effectue à l'intérieur de ces plaques R mêmes. Tout l'empilement des plaques R et C est facilement démontable pour pouvoir effectuer aisément un échange standard des plaques R entières.



La présente invention concerne un nouveau réacteur à plaques et sa mise en œuvre pour les procédés catalytiques fortement exothermiques tels que la synthèse Fischer-Tropsch (FT) des hydrocarbures.

5 Les réacteurs tubulaires à lit fixe sont des appareillages bien connus pour mener des réactions chimiques accompagnées d'un fort effet thermique. C'est le cas par exemple des réacteurs de synthèse Fischer-Tropsch où les grains d'un catalyseur spécifique accélèrent la réaction de l'hydrogénation sélective du monoxyde de carbone (CO) par l'hydrogène (H₂), réaction qui fournit des
10 hydrocarbures, principalement des paraffines liquides, selon le schéma réactionnel :



Cette réaction est fortement exothermique. Par exemple, lorsque 3 moles
15 du mélange H₂/CO (appelé "gaz de synthèse" ou "syngaz"), en proportions molaires proches de 2, se convertissent totalement en décane C₁₀H₂₂ ou en dodécane C₁₂H₂₆, l'enthalpie standard de la réaction est de -161 kJ (298 K, 0,101 MPa). Cela correspond à -80,5 kJ par mole de CO converti. On obtient alors respectivement 19,4 ou 18,9 cm³ d'hydrocarbure liquide. En réalité, cette
20 synthèse en présence d'un catalyseur à base de cobalt (Co) que nous choisissons comme référence, donne un mélange de paraffines et d'iso-paraffines caractérisé par un nombre de carbones *n* se situant généralement entre 5 et 25 par molécule. On note une totale absence de soufre, d'azote et d'hydrocarbures aromatiques dans les hydrocarbures produits qui sont de fait de
25 plus en plus recherchés comme carburant très propre de substitution aux carburants actuels issus du pétrole brut et obtenus par distillation suivie d'un craquage. La Figure 1 présente, comme exemple, la composition en % de masse (wt. %) du mélange d'hydrocarbures que nous avons produit dans un réacteur
30 mono-tubulaire en acier d'une longueur totale de 5 m et d'un diamètre intérieur de tube de 21 mm, sous une pression de 1 MPa. On y voit qu'en présence d'un catalyseur très performant à base de Co ("chain limiting" limitant la production des hydrocarbures lourds), le produit obtenu ne contient pratiquement pas de paraffines lourdes ayant un nombre de carbones (C_n) supérieur à 20.

35 D'autres catalyseurs sont également proposés pour un usage industriel. Par exemple les catalyseurs à base de fer, connus depuis leur invention par F. Fischer et H. Tropsch en 1923. Ce sont des catalyseurs peu onéreux, assez faciles à utiliser... mais donnant des hydrocarbures liquides contenant oléfines et aromatiques. Ce défaut peut être corrigé par une étape d'hydrogénation. Autre
40 désavantage de ces catalyseurs : leur courte vie, d'environ 3 mois seulement.

Mais on peut justement y remédier en utilisant le réacteur modulaire ici proposé ainsi que son mode de gestion.

Les conditions réactionnelles de synthèse FT d'hydrocarbures sont
5 généralement bien connues des hommes du métier. Les températures peuvent aller de 150 à 380°C. Les pressions sont normalement comprises entre 0,5 et 5 MPa. De manière générale, l'augmentation de température accroît la productivité, toutes choses restant égales par ailleurs. Cependant, la sélectivité
10 pour les HC gazeux tend à augmenter et la stabilité du catalyseur à diminuer quand la température augmente. Ainsi, dans ce cas, bien que la conversion du CO augmente, le rendement en produits liquides souhaités, par exemple des produits en C₆₊, peut ne pas être aussi important. Mais certains catalyseurs modernes dits "chain limiting" peuvent justement nécessiter de travailler à des températures élevées.

15 Lors de nos tests (à l'échelle de 0,5 litre d'un catalyseur "chain-limiting"), nous avons été confrontés à plusieurs problèmes qui nous ont incités à chercher les moyens et les méthodes pour les résoudre. Le processus (1) est assez lent et très délicat à mener ; il demande une stabilité au niveau de la pression, du débit
20 et surtout de la température. En plus, le régime opérationnel FT du catalyseur à base de cobalt est assez voisin du régime de cokéfaction provoquée par la réaction concurrentielle :



qui peut se déclencher à une température légèrement supérieure à celle de la
25 synthèse FT. La réaction (2) est également exothermique et son enthalpie standard est de -86,2 kJ par mole de CO converti ce qui est très voisin de la valeur de -80,5 kJ par mole de CO converti via la réaction visée (1).

C'est pourquoi, un régime isotherme par rapport à tout le volume du
30 catalyseur doit impérativement être assuré. Sinon, un grain de catalyseur mal refroidi monterait vite en température à cause de la chaleur de la réaction (1), ce qui provoquerait un basculement de cette réaction utile vers la réaction parasite (2), avec une désactivation du grain par un dépôt de suie sur la surface active du catalyseur.

35 Avant que le catalyseur ne permette la production de ces paraffines liquides présentées sur la Figure 1, nous avons dû assurer quelques tâches délicates. Tout d'abord, réduire le catalyseur qui se présentait initialement sous une forme inactive (oxydée), seule forme qui pouvait permettre sa livraison
40 depuis son lieu de fabrication éloigné de quelques milliers de kilomètres. Cette

réduction sous hydrogène gazeux (pur ou contenu dans un mélange de gaz) et à une température relativement haute par rapport à celle du fonctionnement productif de notre réacteur FT, ne pouvait être menée que dans un autre réacteur spécial, après quoi, le catalyseur devenu trop actif (et très pyrophorique) a dû être transvasé dans le réacteur FT sous atmosphère contrôlée (avec tous les soucis et dangers liés à l'opération). Ensuite, il a fallu soigneusement former les "bons" centres actifs spécialisés pour le processus (1), en évitant la réaction (2). Cette opération appelée "formatage" ou "conditionnement" du catalyseur, nous a demandé un temps relativement long, avec une mise à régime progressive du débit du syngaz, de sa composition, de la température du lit, et de la pression. Pendant le formatage, nous avons eu besoin de faire assez fréquemment des analyses chromatographiques pour suivre la composition du syngaz ainsi que celle du produit sortant (gaz, vapeurs et liquides). Nous avons eu également besoin d'utiliser des sources variables en débit et en concentration du syngaz, ainsi qu'une source de gaz neutre pour la dilution du syngaz, etc. Nous avons dû aussi trouver un moyen pour chauffer sous strict contrôle tout le réacteur FT (initialement froid), pour contrôler ensuite sa température lorsque la réaction (1) s'est enclenchée (en commençant alors à le refroidir) et encore pour mettre en œuvre d'autres éléments technologiques qui ne seront plus utilisés quand le réacteur (rempli de son catalyseur) arrivera enfin à son régime de fonctionnement normal (régime qui peut durer deux ans si le conditionnement a été correct).

Ajoutons que pour obtenir les optima de qualité des produits, de productivité du réacteur et de longévité du catalyseur, l'opération de formatage doit être préférablement menée dans le même réacteur FT, ceci pour éviter un contact avec l'air. Soulignons également qu'à cause de l'opération de formatage, le réacteur n'entrera dans son régime opérationnel qu'après un temps relativement long (deux semaines ou plus), temps pendant lequel il est totalement indisponible pour une production industrielle. Mais peut-on se permettre une telle perte de productivité sur le site "Gas To Liquid" (GTL) ? Ne doit-on donc pas ajouter des réacteurs FT supplémentaires pour couvrir la période d'inactivité de certains réacteurs lors des phases de conditionnement ? Bien sûr, cela entraînerait un coût supplémentaire de toute la chaîne GTL ... à moins que l'on ne dispose d'un nouveau réacteur à plaques et qu'on l'utilise d'une manière particulière, ce nouveau réacteur et son mode de fonctionnement particulier étant les deux objets de la présente invention.

Soulignons encore que c'est grâce à un catalyseur spécifique, à la façon dont il est mis en forme (calcination, réduction et formatage) et au bon choix des paramètres opératoires pour un fonctionnement normal pendant la période

productive (température, pression, débit, composition du syngaz, etc.), qu'on peut obtenir un carburant synthétique ne contenant quasiment pas de paraffines lourdes, carburant liquide qui peut alors être directement utilisé (après une simple séparation des fractions "essence" ou "naphta" et "diesel"). Autrement, on serait amené à hydrocraquer ces paraffines, opération assez lourde et coûteuse, mais nécessaire pour la plupart des synthèses classiques FT.

Revenons à nos calculs basés seulement sur deux paraffines C_{10} (décane) et C_{12} (dodécane) typiques. Pour produire 1 baril (159 litres) de l'une ou de l'autre de ces paraffines, il faut donc convertir respectivement 550 ou 567 $m^3(n)$ de syngaz, avec un dégagement de 1,3 GJ de chaleur. Un réacteur produisant 1 bbd (baril par jour) présente donc une puissance thermique de 15 kW (décane) ou de 16 kW (dodécane). Ce flux d'énergie est généralement produit entre 170 et 230°C, température de la synthèse FT utilisant un catalyseur basé sur le Cobalt et mis dans un lit fixe.

Les tubes abritant le catalyseur FT, quel que soit le réacteur, sont en position verticale avec le syngaz et les produits de synthèse passant de haut en bas. Cela impose une limitation des hauteurs à 5 - 7 m pour ces réacteurs classiques du type "faisceau de milliers de tubes dans un gros cylindre". Pour mettre de plus en plus de tubes dans un seul cylindre, il faudrait augmenter le diamètre du cylindre et donc l'épaisseur de ses parois (condition de sa tenue en pression).

Classiquement, un réacteur multitubulaire est refroidi par l'eau et/ou la vapeur d'eau sous pression, ce fluide caloporteur se trouvant entre les tubes, le tout étant assemblé dans ce gros cylindre métallique sous pression du fluide caloporteur et muni des entrées et sorties des réactifs, du produit et du fluide caloporteur. L'énergie produite par l'unité FT peut servir à générer de la vapeur de moyenne pression, qui peut entraîner un turboalternateur produisant de l'électricité, qui elle-même participerait à l'approvisionnement électrique du site de conversion du gaz naturel, du biogaz ou d'autres gaz issus du traitement de déchets ou de biomasse, en carburants propres, un tel procédé étant appelé "Gas-To-Liquids" (GTL).

Les échanges thermiques entre le milieu réactionnel (l'intérieur du tube avec le catalyseur) et le milieu qui emporte la chaleur de la réaction (1), sont souvent insuffisants pour des puissances thermiques élevées. En conséquence, les réacteurs tubulaires travaillent à une vitesse spatiale limitée, de l'ordre de 100 h^{-1} , l'unité h^{-1} provenant du rapport entre le débit du gaz (m^3/h) traversant le

réacteur par le volume actif du réacteur (m^3) ; le terme "vitesse spatiale" est parfois remplacé par "vitesse volumique horaire" ou "VVH". Les tubes du réacteur sont habituellement fabriqués en acier d'un diamètre intérieur d'environ 20 mm avec des parois d'environ 2,5 mm d'épaisseur. Un réacteur de taille industrielle
5 contient des milliers de tubes, chaque tube ayant les bouts soudés individuellement dans un collecteur d'entrée de syngaz d'un côté et dans un collecteur de sortie des produits et des réactifs à régénérer de l'autre côté.

La réaction (1) indique qu'en augmentant la pression, on déplace son
10 équilibre à droite ; si la réaction est complète, la contraction du système est définie comme le rapport du nombre total de moles de produits gazeux ($n+1$) sur le nombre total de moles de réactifs gazeux ($3n+1$). Ce rapport est donc de ~ 0.32 pour les molécules examinées C_{10} ou C_{12} . Cela indique qu'un meilleur taux de conversion du syngaz en carburant synthétique (appelé "syncrude") peut
15 être obtenu sous pression de plus en plus élevée dans un réacteur de taille constante. En augmentant la pression dans le lit catalytique et en augmentant l'activité du catalyseur, on pourrait réduire la taille du réacteur pour la même productivité visée ... si seulement on réussissait bien à enlever de plus en plus la chaleur dégagée par la synthèse FT se déroulant à l'intérieur des tubes.
20 N'oublions pas qu'échauffé par la synthèse FT, le granule de catalyseur qui se trouve dans l'axe du tube et qui est éloigné de la paroi du tube refroidie de l'extérieur par l'eau et/ou la vapeur d'eau, doit exporter sa portion de chaleur sur un parcours de 1 cm à travers d'autres granules. Les catalyseurs classiques sur un support minéral sont caractérisés par une relativement grande dimension de
25 leurs granules (de l'ordre de 5 mm), tout à fait compatible avec la conception des réacteurs industriellement disponibles. L'inconvénient des catalyseurs classiques réside cependant dans leur conductivité thermique relativement basse. Cet inconvénient peut donc contribuer à un échauffement local et par là même, au démarrage de la réaction parasite (2) qui, elle aussi, est favorisée par
30 l'augmentation de la pression car le taux de contraction précédemment défini est égal à 0,5. Peut-on alors fixer et maintenir constante la température optimale d'un tel grain "central" ainsi que des grains "périphériques" à proximité de la paroi du tube ? Peut-t-on éviter un dépôt catastrophique de coke ?

35 Analysons donc un tube de diamètre réduit à 16 mm pour rapprocher le centre du tube des parois d'échange de chaleur et essayer ainsi d'éviter le problème précédent. Un tube d'une longueur de 4 m abritera $\sim 0,80$ litres de catalyseur ... mais sa masse "active" sera relativement faible car on n'arrivera pas à bien remplir ce tube avec un catalyseur de granulation classique. Les
40 granules d'un catalyseur classique (taille ~ 5 mm) sont en effet incompatibles

avec des tubes de 16 mm de diamètre. Il faudrait donc réduire la taille des grains à environ 1 à 3 mm ... mais en risquant alors des difficultés de passage du syngaz à travers un tel lit compact. La perte de charge serait trop grande.

Réduisons donc la longueur du tube à 3 m (ou moins), sachant que certains catalyseurs modernes sont très actifs (avec une VVH allant jusqu'à 1500 h⁻¹) et que donc la synthèse FT peut progresser suffisamment sur les deux premiers mètres de longueur du lit. Un réacteur ainsi compacté dégagerait toujours une puissance de 15 à 16 kW pour 1 bbd, mais répartie cette fois sur une surface d'échange thermique telle qu'elle devrait être capable d'exporter efficacement la chaleur et éviter ainsi une surchauffe du catalyseur.

Un réacteur plus efficace d'un point de vue de l'échange calorifique pourrait alors utiliser les avantages de ces catalyseurs nouveaux plus actifs et plus fins. Rappelons que l'activité d'un catalyseur est définie généralement par des processus de diffusion des réactifs dans l'intérieur du granule et de diffusion des produits formés dans les pores du granule vers l'extérieur. Il a été démontré que pour une petite dimension de granule (1 à 3 mm), l'activité du catalyseur a sa valeur maximale, qui ne dépend plus du diamètre géométrique du granule. Un exemple provenant d'une autre catalyse montre que cette activité augmente 9 fois quand la dimension du granule diminue de 15 mm jusqu'à 2 mm. Cela veut dire que l'activité, dans ce cas, est limitée par la progression des réactions chimiques à la surface active des micropores et des capillaires accessibles dans le centre du granule. Cependant, la mise en œuvre d'un tel catalyseur fin implanté dans son lit est difficile à cause de la haute résistance hydraulique au passage des réactifs gazeux par ce lit du catalyseur. Mais augmenter la taille du granule mène à diminuer l'activité du catalyseur ... On peut voir qu'une grande dimension du granule fournit des valeurs acceptables de perte de charge, cependant la limitation de la diffusion provoque la diminution de l'activité du catalyseur. Certaines technologies FT proposent d'ailleurs une poudre très fine de catalyseur à base de cobalt ou de fer suspendu directement dans un liquide hydrocarboné en contact direct avec le syngaz - mais cette voie présente des problèmes techniques que nous ne voulons pas affronter. Nous restons donc sur un lit fixe réalisé dans un réacteur tubulaire et nous présentons les solutions de quelques problèmes liés à cette technologie afin de la moderniser et de rendre ainsi plus facile toute la chaîne GTL.

Dans le cadre de la présente invention, on préfère utiliser un catalyseur contenant au moins un métal du groupe VIII et éventuellement d'autres agents modificateurs sur un support minéral maintenu en lit fixe. Le catalyseur que nous visons de préférence est un catalyseur à base de cobalt. Le support utilisé est de

préférence un support à base d'alumine, de silice, d'argile spéciale ou d'oxyde de titane. Les concentrations de cobalt sont de préférence de 3 à 45 % poids par rapport au poids total de catalyseur. Le catalyseur peut également contenir un autre métal, qui est soit actif en tant que catalyseur FT, par exemple le fer ou un
5 métal des groupes VI à VIII de la classification périodique des éléments tel que le ruthénium, soit un métal promoteur tel que par exemple le molybdène, rhénium, tantale, zirconium, cérium, thorium ou uranium. Le(s) métal (métaux) promoteur(s) est (sont) habituellement présent(s) à raison d'au moins 5 % par rapport au cobalt. Le catalyseur peut aussi contenir un agent alcalin ou alcalino
10 terreux et/ou des terres rares.

Pour le cas d'un réacteur multitubulaire ayant 16 mm de diamètre intérieur de tube, un seul réacteur classique de taille industrielle de 500 bbd demanderait donc des milliers de tubes avec leurs soudures à l'intérieur d'un cylindre
15 pressurisé. Ajoutons que cette taille, d'après certains stratèges, constitue une limite économique inférieure et que des complexes industriels encore plus grands sont actuellement visés.

Mais comment remplir des tubes si fins par un catalyseur préalablement
20 réduit dans l'hydrogène - et donc extrêmement pyrophorique en contact avec l'atmosphère ambiante, surtout s'il s'agit d'un catalyseur à base de cobalt ? Mettre une atmosphère contrôlée ? Doit-on donc réduire ce catalyseur dans le même réacteur FT - qui dans ce cas doit tenir tout entier entre 300 et 500°C avec un apport de chaleur par un moyen spécial (fluide calorifique spécial, chauffage
25 électrique) ? Et si au cours de la synthèse une ou plusieurs soudures se détérioraient en mettant en contact le fluide caloporteur avec le catalyseur actif ? Et si, malgré nos efforts, la température à l'intérieur de quelques tubes devenait trop élevée conduisant à la désactivation du catalyseur dans ces tubes là ? D'autres inconvénients des réacteurs classiques multitubulaires utilisés
30 traditionnellement pour la synthèse FT sont les suivants :

- Les moyens d'entrée des réactifs dans les tubes consistent en une multitude de petites ouvertures soudées à l'intérieur d'un gros cylindre pressurisé, sans aucune possibilité de contrôler ces entrées ni individuellement ni même par des sous-ensembles (paquets). En
35 conséquence, un seul tube mal rempli ou vide peut laisser fuir une relativement grande quantité du syngaz sans aucun contact avec le catalyseur, ce qui a une influence sur toute la synthèse FT.
- Une fois les tubes bien remplis, l'opération délicate de formatage du catalyseur fait causer un risque à la charge entière de catalyseur si celui
40 n'est pas suffisamment bien formaté ; il y a une quasi impossibilité de

contrôler la qualité de formatage pour prévoir la longévité de la charge catalytique.

- La perte de charge dans le lit du catalyseur impose une longueur maximale des tubes et par conséquent une limite à la progression de la réaction. Un nombre important desdits tubes est alors nécessaire. Lorsque la longueur des tubes est faible et le volume de catalyseur nécessaire pour une unité commerciale de taille raisonnable est élevé, la taille (surtout le diamètre du cylindre - conteneur) et le nombre d'appareils nécessaires deviennent excessifs, ce qui rend l'utilisation de ces réacteurs à tubes fins peu intéressante.
- Quasi impossibilité de déplacer ces gros réacteurs d'un site GTL à l'autre.
- Coût élevé.
- D'autres problèmes qui seront évoqués plus loin.

C'est pourquoi nous présentons ici un nouveau réacteur à plaques empilées et remplies d'un catalyseur bien formaté ainsi que le procédé de réduction et de formatage du catalyseur, objets de la présente invention. Ce réacteur et ce procédé présentent des avantages qui seront successivement décrits dans la partie descriptive de notre invention.

Une partie importante du procédé FT consiste à amener un précurseur de catalyseur, surtout celui basé sur le cobalt, à sa forme active. Initialement, ce précurseur, ou autrement dit le catalyseur sous sa forme initiale oxydée (crue), se présente par exemple comme un carbonate, nitrate ou hydroxyde qui doit être tout d'abord calciné afin d'obtenir un oxyde CoO_2 déposé sur la surface d'un support ou dispersé plus ou moins régulièrement dans toute la masse du support, par exemple argileux. La calcination se passe à une température allant parfois jusqu'à 700°C , à pression atmosphérique et dans l'air.

Ensuite, l'activation du catalyseur consiste à réduire cet oxyde jusqu'à une formule CoO_x avec $0 \leq x < 2$. La réduction de l'oxyde est réalisée au moyen d'un réducteur, par exemple l'hydrogène ou le monoxyde de carbone ou un mélange des deux. La réduction peut avoir lieu soit in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur FT (s'il peut tenir à température élevée), soit ex-situ, c'est-à-dire dans un outil différent de celui où a lieu la réaction catalytique, soit en partie in-situ et en partie ex-situ.

Différents catalyseurs présentent différentes réductibilités ; un catalyseur à base de cobalt peut être totalement réduit à une température de 300°C sous un mélange H_2/Ar contenant 5 % d'hydrogène tandis qu'un autre catalyseur

demande une température supérieure à 600°C pour sa réduction complète en utilisant le même mélange de gaz. Parfois on ne cherche pas à obtenir une réduction totale car des formes partiellement réduites de l'oxyde peuvent être beaucoup plus avantageuses. Ainsi la valeur optimale x peut être établie à la
5 seule discrétion du fournisseur de catalyseur...

Ce processus de réduction nécessite donc la présence d'hydrogène plus ou moins concentré, sous pression, température et débit optimisés, ceci pendant un temps allant jusqu'à quelques heures. Toutes ces conditions sont très spécifiques
10 en fonction du catalyseur et en fonction des paramètres opératoires sous lesquels ce catalyseur va ensuite travailler, souvent 1 ou 2 ans, pour donner le produit désiré. Les conditions de réduction du catalyseur suivie d'un formatage (qu'on peut encore appeler conditionnement ou activation finale) sont souvent
15 tenues secrètes. Ces conditions déterminent cependant les performances du catalyseur et sa longévité ... et peuvent même concerner des tonnes de catalyseur à préparer en un seul batch.

Préférentiellement, la calcination et la réduction du catalyseur se font donc sous contrôle du fournisseur du catalyseur, souvent dans son usine. Une fois
20 réduit, le catalyseur devient pyrophorique, difficile à transporter, à stocker et à manipuler. Le transport d'une telle matière incendiaire entre le site de sa production et le site de son utilisation (complexe industriel GTL qui peut être éloigné de quelques milliers de km) demande donc des précautions importantes. Une fois arrivé sur le site, le catalyseur sous sa forme réduite (mais pas encore
25 celle qui correspond à son activité optimale pour la synthèse donnée FT) doit être transvasé (les granules coulent comme un liquide) sous atmosphère inerte (par exemple CO₂) entre le récipient très spécial de transport et les tubes du réacteur FT. C'est une opération très délicate qui peut influencer la longévité du catalyseur et ses performances. Doit-on impérativement prendre ce risque ? Notre procédé
30 inventif de réduction et de formatage final, décrit plus loin, évite ces problèmes.

Description du nouveau réacteur Fischer Tropsch (FT) et du nouveau procédé

Des catalyseurs FT nouveaux plus actifs et plus fins tels que des
35 catalyseurs à base de Cobalt, à petits grains de 1 - 3 mm de diamètre, exigent de repenser la conception des réacteurs FT. Nous présentons donc un nouveau réacteur FT à plaques empilées pouvant contenir un tel catalyseur ce qui permet de réduire le volume, la hauteur du lit du catalyseur et donc les dimensions du réacteur FT, d'où une faible perte de charge dans le lit granuleux. Nous avons

déjà souligné le fait que les réacteurs classiques tubulaires à lit fixe ne sont pas adaptés à ce type de catalyseurs.

On connaît certains réacteurs comprenant un faisceau de plaques
5 ondulées délimitant un circuit de fluide réactant à travers un lit de catalyseur avec un autre circuit de fluide caloporteur, mais leur efficacité thermique est trop limitée pour une réaction fortement exothermique FT. De plus, une couche unique de catalyseur disposé entre les plaques présente le risque de l'établissement d'un chemin préférentiel et non-contrôlé du gaz à convertir, ce qui
10 court-circuite des larges parties du lit qui ne sont qu'en contact insuffisant avec ce gaz.

Nous présentons donc un réacteur plus efficace du point de vue de l'échange calorifique et de ce fait parfaitement adapté à ces contraintes. Un
15 passage contrôlé du gaz à convertir canalisé dans les tubes ou dans les canaux prédéterminés nous permet également d'éviter le problème du court-circuit hydraulique. C'est donc un réacteur modulaire composé d'éléments sous forme de plaques d'une construction nouvelle. Le réacteur se compose d'une part d'éléments contenant le catalyseur, au sein desquels se déroule la réaction de
20 synthèse proprement dite ; nous appelons ces éléments "plaques réactives" ou "plaques R". Le réacteur se compose d'autre part d'un autre type d'éléments qui ont pour fonction principale d'évacuer à l'extérieur du réacteur l'énergie thermique produite par la réaction FT qui est fortement exothermique ; nous appelons ces éléments "plaques caloporteuses" ou "plaques C". Ces plaques C fournissent
25 également la chaleur aux plaques R dans une étape de démarrage de la réaction FT.

Les Figures 2 à 7 qui suivent montrent, de façon schématique, la
30 construction des éléments principaux du nouveau réacteur et leur assemblage, objet de la présente invention.

Une plaque élémentaire R est présentée à titre d'exemple sur les Figures 2a, 2b et 2c. "Plaque" signifie ici (et dans tout notre texte) toute forme à trois dimensions qui a une ampleur dans l'une des dimensions qui est
35 substantiellement plus courte (nous l'appelons "épaisseur") que dans les deux autres dimensions. Par exemple, une plaque peut être plane, annulaire ou même cylindrique. Dans la description qui suit, nous allons préférer une plaque plane du type parallélépipédique.

Le corps 1 d'une plaque R d'une longueur 2 est délimité d'une part par les extrémités d'entrée 3 et de sortie 4 généralement planes et parallèles entre elles, d'autre part par les bords suivants : 2 (longueur), 5 (largeur) et 6 (épaisseur) généralement plans et parallèles entre eux ainsi que par les deux faces latérales 7 et 8 généralement planes et parallèles entre elles. A l'intérieur du corps 1 ont été aménagés des canaux 9 (de section circulaire, rectangulaire ou d'une autre géométrie) de forme allongée et séparés entre eux dans le sens longitudinal par des cloisons inter-canaux 10a. Les canaux sont séparés du côté des faces 7 et 8 par des cloisons faciales 10b. Chacun des canaux 9 débouche à chacune des deux extrémités 3 et 4 par des orifices d'entrée 11a et de sortie 11b. De préférence, ainsi que représenté sur les Figures 2a et 2b, des particules de catalyseur 12 remplissent la quasi-totalité de la longueur 2 de chaque canal 9. Le catalyseur repose (grâce à la pesanteur) sur une grille de sortie 13b fixée dans le canal 9. Le fluide principal (réactif) 14 composé principalement du gaz de synthèse entre du côté 3 par l'orifice d'entrée 11a communiquant avec le canal 9, passe par une grille d'entrée 13a, par le lit du catalyseur 12, par la grille de sortie 13b pour quitter enfin le même canal 9 par l'orifice 11b de sortie comme produit 15 de la réaction FT composé de gaz, vapeurs et liquides.

L'orientation longitudinale des canaux 9 est de préférence verticale. Elle peut être aussi inclinée par rapport à la pesanteur à condition de garder un remplissage quasi complet de chaque canal 9 par le catalyseur 12. Ainsi on empêche un éventuel passage du fluide réactif entrant 14 hors du lit par un chemin laissé libre "sous plafond" d'un canal quasi horizontal rempli partiellement à la suite d'un éventuel tassement du catalyseur. Nos observations indiquent cependant qu'il suffit que l'angle entre l'axe du canal 9 et la direction de la pesanteur ne soit pas supérieur à environ 1 radian pour éviter un tel court-circuit hydraulique du lit.

Selon le matériau de construction du corps de plaque (un métal de préférence), selon le diamètre des tubes ou la dimension des canaux d'une autre forme, et selon le procédé de fabrication (extrudée, coulée, collée, soudée, brasée, sertie, emboutie, autre) et les propriétés mécaniques obtenues, nous limitons l'épaisseur 6 de la plaque R. En principe l'épaisseur 6 de la plaque, les épaisseurs des cloisons 10a et 10b et certaines propriétés mécaniques de la plaque sont volontairement fixées à de faibles valeurs, tout juste suffisantes pour monter jusqu'à 5 MPa de pression (ou plus si nécessaire) dans les canaux qui se situent à l'intérieur, ceci à la température de la synthèse FT. Nous verrons dans la suite de la présente description que la bonne tenue en pression des plaques R (ainsi que des plaques C) sera assurée suite à un assemblage inventif "en

sandwich serré" de ces deux sortes de plaques. Sans assemblage, la plaque R ne tient pas individuellement à la pression des fluides 14 et 15 du procédé.

Pour des raisons de commodités lors de la fabrication, du montage ou de la construction, il est parfois avantageux de limiter également la largeur 5 des plaques R. Les Figures 3a et 3b montrent un schéma de l'assemblage possible des plaques R dites "élémentaires" pour constituer une plaque - module 16 plus grosse. Ainsi une plaque - module sera constituée d'un nombre de plaques élémentaires 1 pouvant être compris entre 2 et 20 par exemple. Les plaques
10 élémentaires peuvent être assemblées (rapprochées, soudées, collées, rivetées, emboîtées, etc.) par leurs bords 17 constitués de la surface limitée par la longueur 2 et l'épaisseur 6. La plaque - module ainsi assemblée se présente comme une plaque R ou C plus large et sera considérée dans la description qui suit comme une simple plaque R ou C.

15 Comme déjà mentionné auparavant, les particules du catalyseur sont maintenues du côté bas de chaque canal vertical 9 par la grille 13b perméable par rapport aux produits sortants 15 mais empêchant en même temps que le lit du catalyseur 12 ne s'écoule par l'orifice 11b. Les grilles 13b présentes dans
20 chaque canal 9 ont donc des mailles suffisamment fines pour maintenir ces particules de catalyseur 12 tout en permettant la circulation des fluides 14 et 15 à travers ces particules 12. La grille 13a également présente dans chaque canal 9 protège le lit du catalyseur 12 contre son écoulement accidentel par l'orifice d'entrée 11a lors d'un assemblage du réacteur FT ou de toute autre manipulation
25 ou transport de la plaque R déjà remplie du catalyseur ou de son précurseur.

En résumé, les plaques R présentent un corps 1 et comportent les orifices d'entrées 11a du gaz réactif 14 et les orifices de sorties 11b des produits 15 (liquides, vapeurs et gaz non converti). Une série de plusieurs canaux 9
30 contenant chacun le catalyseur 12 est montée en parallèle et forme ainsi une composante du circuit des fluides 14 et 15. Cette composante communique avec d'autres moyens d'admission et d'évacuation des fluides décrits dans le texte qui suit.

35 Il est préféré que la conductivité thermique du matériau formant le corps 1 des plaques réactives R soit d'au moins un ordre de grandeur plus haut que la conductivité thermique du catalyseur 12 situé dans les canaux 9 de ces plaques pendant le fonctionnement du réacteur. Les plaques peuvent donc être fabriquées à partir de toute matière ayant une conductivité thermique
40 convenable. Il est également préféré que la matière de construction pour les

plaques R soit substantiellement inerte chimiquement au contact avec les granules du catalyseur et par rapport au gaz réactif (syngaz) 14 et aux produits de synthèse (principalement la vapeur d'eau et des hydrocarbures) 15.

Rappelons que pendant la réaction de synthèse FT, un flux d'énergie est

- 5 généralement produit entre 150 et 380°C (température de la synthèse FT utilisant un catalyseur à base de cobalt et un lit fixe). Cependant, pour une autre raison expliquée en détail dans le texte qui suit, nous préférons un matériau pouvant tenir jusqu'à 500°C. Les métaux ou composites sont des matières convenables pour un usage dans les plaques réactives R. Les métaux convenables incluent
- 10 cuivre, aluminium, acier inox et acier doux. Les matières composites tel que l'acier recouvert par le cuivre, le chrome recouvert par le cuivre (ou vice versa) peuvent aussi être utilisées. Cette liste de matières n'est pas exhaustive et plusieurs autres métaux de bonne conductivité thermique peuvent être utilisés pour construire les plaques R. Notre préférence se porte cependant sur
- 15 l'aluminium et ses alliages qui présentent une très bonne conductivité thermique, une densité très basse, une température de fusion suffisamment haute pour la synthèse FT et suffisamment basse pour la fabrication (fusion, extrusion, etc.) et un éventuel recyclage du métal. De plus, Al se passive très bien en formant une excellente couche protectrice. On éviterait ainsi la rouille provenant d'un acier
- 20 carbone et présentant elle-même une activité catalytique pour la synthèse des oléfines non désirées. On éviterait également le prix et le poids élevés d'un acier inox...

- Les éléments que nous avons déjà appelés "plaques caloporteuses C" ont
- 25 pour fonction principale d'évacuer à l'extérieur du réacteur l'énergie produite par la réaction exothermique FT. Elles remplissent également le rôle de régulateur de température (rappelons qu'une synthèse FT correctement menée exige une température constante, préférablement à 0,5°C près). De plus, au cours des différentes phases du fonctionnement du réacteur (premier démarrage,
- 30 conditionnement in-situ du catalyseur, production, redémarrage après un arrêt, etc.), les plaques C jouent, au sein du réacteur, le rôle d'éléments d'apport de l'énergie thermique.

- Dans sa conception générale, la plaque caloporteuse C peut ressembler à
- 35 la plaque réactive R. Les Figures 4a, 4b et 4c présentent l'exemple d'une telle plaque à canaux avec le schéma de son fonctionnement. Bien évidemment, tout autre concept de plaque C peut également être envisagé. Le corps 1 de la plaque C présentée à titre d'exemple a une longueur 2 délimitée, comme pour une plaque R, par une extrémité d'entrée 3 et une extrémité de sortie 4, les deux
- 40 extrémités étant généralement planes et parallèles entre elles. Les bords : 2

(longueur), 5 (largeur) et 6 (épaisseur) sont généralement plans et parallèles entre eux. Les deux faces latérales 7 et 8 sont aussi généralement planes et parallèles entre elles. A l'intérieur du corps 1 ont été aménagés des canaux 9 (de section circulaire, rectangulaire ou d'une autre forme géométrique) de forme allongée et séparés entre eux dans le sens longitudinal par des cloisons inter-canaux 10a. Les canaux sont également séparés du côté des faces latérales 7 et 8 par des cloisons faciales 10b. Chacun des canaux 9 débouche sur chacune des deux extrémités 3 et 4 par des orifices d'entrée 11a et de sortie 11b. Pour améliorer le rendement d'échange thermique, il est opportun de monter dans les canaux de passage des chicanes 9b créant des turbulences, ou d'autres éléments exerçant une action similaire. Un fluide caloporteur 18 entre dans le canal 9 par un orifice 11a pour ressortir par l'orifice 11b du même canal. Une série de plusieurs canaux 9 ainsi incluse dans un circuit de parcours du fluide caloporteur 18 communique avec des moyens d'admission et d'évacuation de ce fluide (pompes, réservoirs, échangeurs, etc.).

Selon le matériau de construction du corps 1 (un métal de préférence), selon le diamètre des tubes (ou plus généralement selon la dimension des canaux d'une autre géométrie 9), selon le procédé de fabrication (extrudée, coulée, collée, soudée, brasée, emboutie, autre) et les propriétés mécaniques obtenues, nous limitons également l'épaisseur 6 de la plaque. En principe, cette épaisseur et certaines propriétés mécaniques de la plaque C sont volontairement à peine suffisantes pour monter, à la température de la synthèse FT, jusqu'à la pression nécessaire pour faire circuler un fluide caloporteur dans les canaux 9 et ainsi assurer la fonction d'échangeur de chaleur. La bonne tenue en pression des plaques C sera alors assurée par un assemblage "en sandwich serré" déjà mentionné et expliqué en détail plus tard dans ce texte. Si elle n'était pas insérée dans le sandwich, la plaque C ainsi volontairement affaiblie ne pourrait pas tenir individuellement à la pression du fluide caloporteur et plus généralement à la pression du procédé entier FT.

Ainsi, comme pour la plaque R, cela contribue à l'économie du matériau, d'où des gains importants en volume, en poids et en prix du réacteur FT. L'invention montre donc comment éviter certains inconvénients des réacteurs classiques en présentant un réacteur catalytique à plaques serrées ayant une compacité réduite et une meilleure résistance à la différence de pression entre les fluides que les réacteurs catalytiques utilisés jusqu'à présent. En plus, cette limitation des épaisseurs des cloisons faciales 10b des plaques R et C contribue au rapprochement maximal du volume abritant le catalyseur à la plaque caloporteuse C, ce qui maximise les échanges de chaleur. Cela va également

dans le sens de l'économie du matériau des plaques R et C, d'où des gains importants en volume, poids et prix du réacteur FT entier.

Notons qu'il est toujours préférable d'agir de façon à ce que chaque canal 9 de la plaque C soit complètement rempli (et tenu rempli) par le fluide caloporteur 18, ceci pour maximiser la surface d'échange thermique entre le fluide et le canal. La meilleure façon serait de tenir les canaux 9 en position verticale, cependant nous préférons pour d'autres raisons positionner ces canaux à l'horizontale ou inclinés pas plus que de 1 radian par rapport à l'horizontale. Une forte circulation du fluide 18 sert donc à éviter qu'une poche de gaz ou de vapeur ne soit située sur le parcours du liquide 18 dans les canaux 9.

La plaque caloporteuse C peut être construite d'un matériau différent et d'une façon différente de la plaque réactive R. Evidemment, les plaques C sont faites d'une matière conductrice de chaleur. Il est également évident que le matériau de construction pour les plaques C doit être inerte chimiquement par rapport au fluide caloporteur 18 utilisé (mais sans rapport avec les fluides entrants 14 et sortants 15 de la plaque R). Les métaux ou composites sont des matières convenables pour un usage dans les plaques C. Les plaques R et C peuvent être de types distincts, mais en les faisant peu différentes l'une de l'autre, il en résulte des avantages sur le plan de la technique de fabrication et de son coût.

En résumé, le fluide caloporteur 18 entre par les orifices 11a aménagés sur l'extrémité d'entrée 3 de la plaque caloporteuse C et circule dans l'ensemble des canaux 9 en se répandant sur toute la surface de ces canaux, puis il sort de la plaque C par la zone de sortie 4 et les orifices 11b.

Classiquement, un réacteur FT multitubulaire est refroidi par de l'eau et/ou de la vapeur d'eau sous pression, ce fluide caloporteur se trouvant directement entre les tubes, le tout étant assemblé dans un seul cylindre métallique sous pression du fluide caloporteur et muni des entrées et sorties des réactifs, du produit et du fluide portant des puissances calorifiques élevées. Désormais, dans le réacteur faisant l'objet de la présente innovation, les deux fluides sont séparés par deux couches solides formées par les cloisons faciales 10b appartenant l'une à la plaque R et l'autre à la plaque C serrées l'une contre l'autre, chacune étant séparément compatible avec le fluide avec lequel elle est en contact, et chacune ayant une épaisseur limitée au minimum déjà évoqué... Un tel réacteur catalytique à plaques serrées présente donc une compacité réduite et une meilleure résistance à la différence de pression entre les fluides que les réacteurs

catalytiques utilisés jusqu'à présent. Il ouvre également la possibilité d'usage de divers liquides caloporteurs nouveaux comme des sels fondus, des huiles etc.

Les Figures 5a, 5b et 5c montrent avec plus de détails le schéma de la mise en circuit des fluides 14 et 15 des plaques réactives R. Chaque plaque R contient, comme nous l'avons déjà mentionné, d'une part une zone (extrémité) d'entrée 3 à laquelle sont associés des conduits d'entrée 3a débouchant sur les orifices d'entrée 11a, et d'autre part une zone (extrémité) de sortie 4 avec ses conduits de sortie 4a débouchant sur les orifices de sortie 11b. Ces zones et orifices constituent les moyens de remplissage du catalyseur 12 (ou de son précurseur dans sa forme non réduite ou pas encore proprement active) et également des moyens de déchargement de ce même catalyseur 12 après usure, suite à son vieillissement, empoisonnement ou à sa perte d'activité causée par un autre événement, etc. Les conduits 3a et 4a ainsi que les orifices 11a et 11b sont formés dans le corps 1 de la plaque R.

Le fluide principal (réactif) 14, composé principalement d'un mélange d'H₂ et de CO (syngaz), entre dans la plaque R du côté de la zone d'entrée 3 par les orifices d'entrée 11a et traverse les conduits d'entrée 3a et les grilles 13a pour entrer dans les canaux 9 remplis du catalyseur 12. Après une conversion totale ou partielle du fluide 14 suite à la synthèse FT décrite schématiquement par la réaction chimique désirée (1) engendrée par le catalyseur 12, le produit (fluide) 15 sort des canaux 9 par la grille 13b, par les conduits de sortie 4a et enfin par les orifices de sortie 11b.

Une partie importante du nouveau réacteur objet de la présente invention, et plus particulièrement de ses plaques R, est constituée par les collecteurs d'entrée 19a du fluide 14 reliés aux tubulures 20a d'entrée ainsi que par les collecteurs 19b de sortie reliés aux tubulures de sortie 20b du produit 15. Ces collecteurs se présentent comme une boîte collectrice s'étendant sensiblement sur toute la largeur 5 de la plaque. Les tubulures 20a et les collecteurs (boîtes) 19a constituent un système de raccordement des circuits de production et de conditionnement du gaz de synthèse 14 avec les plaques R, tandis que les tubulures 20b et les collecteurs (boîtes) 19b constituent un système de raccordement des circuits de récupération et de conditionnement des produits 15 de synthèse FT avec les plaques R. Les collecteurs d'entrée 19a et de sortie 19b relient ainsi les multiples canaux 9 verticaux (ou inclinés légèrement par rapport à leur position verticale comme décrit précédemment) et parallèles à l'intérieur d'une même plaque parallélépipède. Ces canaux sont connectés d'une façon étanche à ces collecteurs 19a et 19b communs. Une liaison de type brasure,

soudure, collage, vissage ou de toute autre façon étanche résistant aux contraintes chimiques, de température et de pression peut être appliquée. Ceci permet à chaque canal de la plaque R de communiquer, par l'intermédiaire de ces collecteurs, avec le reste du circuit de gaz 14 ou de produits 15. Ces collecteurs et tubulures individuels permettent le raccordement individuel des fluides qui entrent et qui sortent des plaques réactives R. Ainsi on obtient un moyen de gestion individuelle des fluides 14 et 15 pour chaque plaque R, moyen qui manque dans les réacteurs classiques multitubulaires.

10 Chaque collecteur 19a situé à l'entrée de chaque plaque R est connecté à au moins un répartiteur 21a d'entrée du fluide 14 entrant, tandis que chaque collecteur 19b à la sortie de chaque plaque R est connecté à au moins un répartiteur 21b de sortie des produits 15. Les moyens d'admission du fluide sont formés par une tubulure 20a d'entrée débouchant dans l'espace libre ménagé au-dessus des plaques et communiquant avec les zones d'entrée des canaux. Un collecteur d'entrée du gaz de synthèse est donc monté sur une face supérieure de la plaque réactive R. Les moyens d'évacuation des produits 15 sont formés par une tubulure 20b de sortie débouchant dans l'espace libre ménagé au-dessous des plaques et communiquant avec les zones de sortie des canaux 9.

20 Un collecteur de sortie des produits de synthèse FT est donc monté sur une face inférieure de la plaque réactive R.

Des valves d'isolation et de régulation 22a et des vannes d'isolation 22b à chaque entrée et chaque sortie de chaque plaque R sont associées respectivement aux tubulures 20a et 20b d'entrées et de sorties des collecteurs 19a et 19b. Elles sont implantées de telle sorte qu'elles permettent, si besoin est, d'isoler individuellement le circuit des fluides 14 et 15 pour chacune des plaques R. Les valves 22a sont donc insérées entre les tubulures 20a et le répartiteur 21a tandis que les vannes 22b sont insérées entre les tubulures 20b et le répartiteur 21b.

A part ses fonctions d'isolation de chaque plaque R du circuit des fluides 14 et 15 pour les opérations déjà évoquées, la valve d'entrée 22a a encore une autre importance. Comme nous l'avons indiqué au début de cette description, le réacteur FT, objet de l'invention, est particulièrement adapté aux grains fins des catalyseurs très actifs se trouvant dans les canaux 9 assez étroits de la plaque R. Malgré la longueur 2 relativement limitée de la plaque (et donc aussi de la longueur de parcours du fluide 14, de "haut" en "bas"), le lit du catalyseur présente une perte de charge non négligeable pour le fluide 14 se convertissant progressivement en fluide 15 du produit. Pour chaque catalyseur 12 et son

environnement (température, pression, composition du gaz, etc.), il existe une VVH (Vitesse Volumique Horaire) optimale pour obtenir un rendement optimal du produit FT recherché. La valeur de cette VVH se traduit par un débit optimal du syngaz 14 à faire circuler par l'ensemble des canaux 9 de chaque plaque R du réacteur en sandwich. Le débit entrant optimal est fonction de la pression du syngaz dans le répartiteur 21a, de la perte de charge dans le lit du catalyseur, du progrès de la réaction (1) provoquant une contraction du fluide, et de la pression dans le répartiteur de sortie. Pour un nombre déterminé de mêmes plaques R (en parallèle) correctement remplies d'un même catalyseur 12 et connectées aux mêmes répartiteurs 21a et 21b, le débit total optimal (selon la valeur VVH optimale) est facile à calculer et donc à contrôler en établissant une différence voulue de pression entre les répartiteurs 21a et 21b. C'est d'ailleurs la méthode unique de contrôle des réacteurs classiques multitubulaires. Cependant, cette méthode stipule que tous les canaux (parfois des milliers) présentent la même résistance hydraulique aux fluides 14 devenant 15. La réalité peut être différente car des canaux mal remplis par le catalyseur peuvent présenter un passage trop facile pour le fluide 14 qui passe alors préférentiellement par de tels canaux sans être converti. Sachant que pour le réacteur présenté et rempli d'un catalyseur fin cette différence de pressions entre les répartiteurs 21a et 21b peut atteindre des valeurs relativement élevées (jusqu'à 2 MPa), le débit de gaz ainsi court-circuité peut représenter une part importante du débit total, ce qui peut détériorer de façon notable les performances du procédé FT dans toutes les plaques appartenant aux mêmes répartiteurs 21a et 21b ; cet ensemble de plaques est appelé la "section".

25

Chaque valve 22a est alors préférentiellement munie d'un clapet automatique (c'est pourquoi nous l'appelons "valve") pouvant détecter un débit excessif du syngaz entrant, ce qui indique alors qu'au moins un canal 9 appartenant à la plaque R en question est vide ou mal rempli par le catalyseur. Dans un tel cas, le clapet se referme automatiquement pour empêcher que le fluide 14 ne traverse préférentiellement une telle plaque défectueuse. En même temps ce clapet en souffrance signale (par un signal visuel, électrique ou autre) l'accident qui s'est produit dans le circuit de façon à ce qu'on puisse intervenir. La réparation consiste alors à changer uniquement la plaque R concernée, lors d'un très court arrêt d'une seule section du réacteur, en sachant que les autres sections travaillent normalement sans être affectées par une telle panne. Dans le cas d'un réacteur FT multitubulaire classique, tout le réacteur serait en arrêt total pour permettre de réparer un tel court-circuit ... à moins qu'on accepte de faire fonctionner ce réacteur de façon non-optimale jusqu'au jour où on procédera à l'arrêt total du réacteur entier pour changer le catalyseur usé.

40

Bien évidemment les vannes 22b munies d'un clapet de régulation (alors elles deviennent "valves") peuvent assurer la même fonction que les valves 22a (qui alors se réduisent à de simples "vannes"). Il est cependant préférable de détecter les flux excessifs du gaz de synthèse 14 relativement sec plutôt que les produits 15 fortement chargés en vapeur d'eau et vapeurs d'hydrocarbures ainsi que les liquides (eau et hydrocarbures) commençant à précipiter à la température de la valve (vanne) 22b de sortie.

De façon similaire, comme cela est montré sur la Figure 6 a, b et c les plaques caloporteuses C sont munies de collecteurs d'entrée 19a du fluide caloporteur 18 reliés aux tubulures 20a d'entrée du fluide ainsi que de collecteurs 19b de sortie reliés à des tubulures de sortie 20b du même fluide. Les tubulures 20a et les collecteurs 19a constituent un système de raccordement des circuits de réchauffement ou de refroidissement du fluide caloporteur 18 avec chaque plaque C tandis que les tubulures 20b et les collecteurs 19b constituent un système de raccordement des circuits de refroidissement ou de réchauffement du même fluide 18 avec la même plaque C. Les collecteurs sont mécaniquement liés aux deux extrémités 3 et 4 des plaques d'une façon étanche. Une liaison de type brasure, soudure, collage, vissage ou de toute autre façon étanche résistant aux contraintes chimiques, de température et de pression peut être appliquée. Ceci permet à chaque canal de la plaque (cas d'une plaque C avec des canaux parallèles) de communiquer, par l'intermédiaire de ces collecteurs, avec le reste du circuit de fluide caloporteur 18.

Chaque collecteur 19a situé à l'entrée de chaque plaque C est connecté à au moins un répartiteur 23a d'entrée du fluide caloporteur 18 entrant, tandis que chaque collecteur 19b à la sortie de chaque plaque C est connecté à au moins un répartiteur 23b de sortie du même fluide 18. Les moyens d'admission du fluide sont formés, comme auparavant, par une tubulure 20a d'entrée débouchant dans l'espace libre ménagé à la proximité des plaques C. Notons que la circulation d'un fluide caloporteur peut être organisée dans une direction perpendiculaire (ou presque) à la direction de circulation des fluides 14 et 15. Cela nous donne l'opportunité de placer les collecteurs et les répartiteurs d'entrée, ainsi que les collecteurs et les répartiteurs de sortie du fluide caloporteur 18, sur les deux faces latérales vis-à-vis de l'empilement des plaques. Cet arrangement laisse donc plus de place pour installer les valves, vannes, répartiteurs et toutes autres tuyauteries pour la série de plaques R ainsi que pour la série de plaques C en alternance.

Les moyens de sortie du fluide 18 sont formés par une tubulure 20b de sortie débouchant dans l'espace libre ménagé à la proximité des plaques C. D'ailleurs, ces collecteurs et tubulures appelés "entrée" et "sortie" du fluide 18 peuvent être situés des deux côtés des plaques C selon le choix de la direction de circulation du fluide caloporteur 18. De plus, les plaques C peuvent être d'une autre construction, par exemple sans canaux individuels, avec des canaux en méandres, etc. Ainsi ces plaques C peuvent être parfois démunies de collecteurs 19a et 19b. Cependant, chaque plaque C doit garder ses tubulures individuelles 20a et 20b connectées respectivement aux répartiteurs 23a et 23b faisant partie du circuit d'échange de chaleur extérieur du fluide caloporteur 18. Ces tubulures individuelles pour chaque plaque C permettent un raccordement individuel du fluide 18 séparément à chaque plaque caloporteuse C. Des vannes d'isolation (et éventuellement de régulation) 24a et 24b à chaque entrée et chaque sortie de chaque plaque C sont associées respectivement aux tubulures 20a et 20b d'entrées et de sorties des collecteurs 19a et 19b. Elles sont implantées de telle sorte qu'elles permettent, si besoin est, d'isoler individuellement le circuit du fluide 18 pour chacune des plaques C. Les vannes 24a sont donc insérées entre les tubulures 20a et le répartiteur 23a tandis que les vannes 24b sont insérées entre les tubulures 20b et le répartiteur 23b.

Le réacteur FT à plaques empilées est composé d'un ensemble de plusieurs plaques réactives R et d'un ensemble de plusieurs plaques caloporteuses C. Le mode d'empilement des plaques et de raccordement des fluides est représenté de manière schématique sur la Figure 7. Ce raccordement peut être "en parallèle" ou "en série" pour des plaques de même nature. Cependant, le raccordement en parallèle est préférable car il assure un meilleur contrôle (et surtout une meilleure stabilité) des températures dans toutes les plaques R.

Une seule entrée est chargée de distribuer le fluide principal 14, par l'intermédiaire du répartiteur 21a, sur toutes ou une partie des plaques R. Une seule sortie du fluide des produits 15, provenant de la collecte des sorties du fluide 15 sur toutes ou une partie des plaques R, est également préférée.

Un schéma identique s'applique pour les plaques caloporteuses C et le raccordement du fluide caloporteur 18. Une seule entrée est chargée de distribuer le fluide 18, par l'intermédiaire du répartiteur 23a, sur toutes ou une partie des plaques C. Une seule sortie du fluide 18, provenant d'une collecte des sorties du fluide 18 sur toutes ou une partie des plaques C, est également préférée.

Comme présenté sur la Figure 7, les répartiteurs d'entrée 21a du fluide principal 14 sont reliés par des conduits d'entrée 25a à un ensemble constitué de valves ou vannes 22a d'entrée, de tubulures 20a d'entrée du fluide et de collecteurs 19a. Les répartiteurs de sortie 21b des produits 15 sont reliés de façon similaire par des conduits de sortie 25b à un ensemble constitué de vannes ou valves 22b de sortie, de tubulures 20b de sortie des produits et de collecteurs 19b. Il est important que ces conduits 25a et 25b, rigides ou souples (flexibles), soient raccordés de manière à permettre un montage et démontage facile. En effet chaque plaque R appartenant à une série doit être amovible par rapport à cette série, ceci pour pouvoir être facilement remplacée par une plaque identique contenant un catalyseur frais au lieu d'un catalyseur usé ou remplacée par une plaque correcte au lieu d'une plaque défailante présentant des fissures, des fuites de fluide, etc.

Les plaques C sont connectées de la même manière que pour les plaques R. Ainsi les répartiteurs 23a d'entrée du fluide caloporteur 18 sont reliés par des conduits d'entrée 26a à un ensemble constitué de vannes 24a d'entrée, de tubulures 20a d'entrée du fluide et de collecteurs 19a. Les répartiteurs 23b de sortie du fluide 18 sont reliés par des conduits 26b de sortie à un ensemble constitué de vannes 24b de sortie, de tubulures 20b de sortie du fluide 18 et de collecteurs 19b. Il est préférable que ces conduits 26a et 26b, rigides ou souples (flexibles), soient raccordés de manière à permettre un montage facile des plaques C. Les plaques C appartenant à une série ne sont pas impérativement amovibles par rapport à la série de plaques R et C composant le réacteur FT. En principe, ces plaques C restent sur place, connectées des deux cotés aux répartiteurs 23a et 23b. C'est seulement lors du changement d'une plaque R qu'une certaine souplesse (flexibilité) des conduits 26a et 26b est souhaitable pour desserrer un peu le sandwich composé des plaques R et C en alternance et permettre ainsi de remplacer la plaque R en question.

L'assemblage de plaques réactives R et caloporteuses C formant ainsi un réacteur FT est réalisé par une alternance des plaques R et C pour former une structure de type sandwich, avec une entrée du fluide réactif 14 réparti sur toutes les plaques R, chaque plaque R étant en contact thermique par les faces 7 et 8 avec deux autres plaques C de taille et forme similaires à l'intérieur desquelles circule un fluide caloporteur 18, ceci pour précisément contrôler la température à l'intérieur de la matière catalytique solide 12 présente dans la plaque R. Les plaques sont donc empilées en série (structure sandwich), l'une à côté de l'autre, en alternance régulière : une plaque C et une plaque R et ainsi de suite. Toutes les plaques R sont connectées en parallèle à la même source de gaz réactif 14

(syngas). De même, toutes les plaques C sont connectées en parallèle au même fluide caloporteur 18 circulant à travers un échangeur extérieur de chaleur permettant son réchauffement (phase initiale du fonctionnement du réacteur FT : conditionnement (formatage, activation) du catalyseur, démarrage de la plaque R
5 contenant le catalyseur déjà conditionné ailleurs, ou redémarrage du réacteur FT après une période d'un court arrêt) et ensuite son refroidissement (phase de production normale du réacteur).

10 Il est préférable que les surfaces externes des plaques à empiler aient une forme permettant d'assurer un très bon contact thermique avec les plaques voisines. Ainsi, les surfaces externes des plaques sont généralement plates, bien que d'autres formes puissent aussi être utilisées. Par exemple les surfaces
15 externes des plaques peuvent être rainurées pour encore augmenter la surface d'échange à condition que les plaques voisines soient rainurées de façon compatible pour assurer un contact parfait sur toute la surface d'échange thermique entre les deux types de plaques.

Rappelons que les réactifs 14 et les produits 15 sont sous pression allant jusqu'à 5 MPa. L'installation (plaques R, tuyauterie, appareillage de précipitation
20 des produits liquides, etc.) résiste à de telles pressions ; elle est encore munie de compresseurs, manomètres, valves de régulation, vannes d'isolation, débitmètres et tout autre appareillage permettant de gérer ces réactifs et produits.

25 La circulation du fluide caloporteur 18 est également sous le contrôle de pompes, manomètres, valves de régulation, vannes d'isolation, débitmètres et tout autre appareillage permettant de gérer ce fluide. Cependant la pression dans le circuit du fluide caloporteur peut être en principe inférieure à la pression dans le circuit impliquant les plaques R.

30 La chaleur provenant de la réaction (1) suite à la conversion du fluide 14 en produits 15 dans les plaques R est expédiée vers le fluide 18 circulant dans les plaques C. La gestion optimisée des deux circuits 14/15 et 18 assure un contrôle très précis des températures, constantes dans toute la plaque réactive R ou ayant un gradient voulu. Tout le système assure le contrôle des températures
35 avec une précision d'au moins $\pm 1^{\circ}\text{C}$, de préférence $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

La chaleur produite par l'unité FT sert, par exemple, à générer directement de la vapeur de moyenne pression (MP) dans le cas où le fluide 18 serait l'eau ou la vapeur d'eau, ou à en générer indirectement quand l'eau ou la vapeur d'eau
40 est utilisée dans un échangeur extérieur de chaleur. Une telle vapeur MP peut

entraîner un turboalternateur produisant de l'électricité qui peut participer à l'approvisionnement électrique du complexe GTL. Cette chaleur peut également être utilisée pour préchauffer les réactifs de production du gaz de synthèse selon les brevets français 2758317, 2768424 et 2786409.

5

L'assemblage de notre réacteur FT n'est donc pas définitif. Les Figures 8a, 8b et 8c montrent schématiquement quelques détails sur le montage des plaques. D'après l'une des caractéristiques de l'invention, les plaques R et C sont empilées l'une sur l'autre par les faces latérales 7 et 8 de façon à ce que dans les
10 plaques réactives R les axes des tubes 9 ou la direction longitudinale des canaux 9 ayant une forme non tubulaire soient substantiellement verticaux ou légèrement inclinés. Ainsi nous obtenons une pile de plaques dans laquelle chaque plaque R du réacteur de conversion FT est prise en sandwich entre deux plaques C.
Inversement, chaque plaque C du réacteur est prise en sandwich entre deux
15 plaques R, sauf la première et la dernière plaque d'une série qui serait préférentiellement une plaque de type C.

Cet empilement de plaques rectangulaires ou d'une autre forme (par exemple ondulée) présente donc une forme d'allure parallélépipédique.
20 L'empilement de dizaines ou même de quelques centaines de couples R+C face à face dans une série donne en effet une forme d'une longueur jusqu'à quelques dizaine de mètres (somme de toutes les épaisseurs 6 de plaques), d'une hauteur dépassant à peine la longueur 2 de plaques et d'une largeur dépassant à peine la
largeur 5 d'une seule plaque élémentaire ou un multiple de cette largeur 5 pour
25 une plaque module montrée sur la Figure 3.

Nous avons déjà évoqué que les plaques réactives R sont détachables. En plus elles sont aisément maniables car elles présentent une rigidité intrinsèque suffisante, et une taille adéquate pour être facilement démontées ou montées,
30 aussi bien vides qu'avec leurs canaux 9 remplis d'un catalyseur désactivé ou bien pleinement actif 12. Aux avantages déjà énumérés, ajoutons ceux de la facilité de transport (autrement très difficile pour les gros réacteurs classiques multitubulaires). Ainsi, les plaques R sont faciles à changer en fin de vie du catalyseur (nous changeons alors les plaques entières avec le catalyseur déjà
35 actif à l'intérieur, une sorte "d'échange standard"). Ajoutons aussi qu'elles sont économiques à fabriquer, par exemple par extrusion.

Jusqu'à présent, pour la synthèse FT des hydrocarbures, on utilise des réacteurs catalytiques formés par une enceinte étanche à l'intérieur de laquelle
40 sont disposés des tubes remplis de catalyseur. Pour éviter cette enceinte lourde,

encombrante et chère, nous présentons un réacteur FT à plaques empilées sans enceinte étanche, disposé librement dans l'atmosphère ambiante. A cause des épaisseurs tout juste suffisantes des plaques R et C ainsi que d'une possible expansion lors d'une montée en température et en pression d'un sandwich

5 composé de plaques C et R en alternance, les deux sortes de plaques étant initialement froides et sous pressions réduites par rapport aux pressions de travail sous régime de la synthèse FT, nous observons des forces d'expansion entre les plaques. Une plaque R (ou C) exerce une force sur les deux plaques C (ou R) voisines mais celles-ci exercent une force d'équilibre exactement opposée

10 en signe et égale en valeur sur la plaque du centre, et ainsi de suite de plaque en plaque ... En conséquence, seules deux forces sont à contrebalancer, celles exercées à partir des faces latérales (surfaces les plus grandes) 7 ou 8 des plaques (C de préférence) situées aux deux extrémités du sandwich ! Les plaques R et les plaques C empilées en alternance sont donc serrées fortement

15 entre elles pour former un corps unitaire d'un seul tenant comme ceci est montré à titre d'exemple sur les Figures 8 a, 8b et 8c.

Les moyens mécaniques de serrage des plaques sont placés à l'extérieur des plaques. Les deux plaques d'extrémités, de préférence de type C, sont alors

20 en contact avec des plaques "fortes" 27 (appelées F) reliées entre elles par plusieurs vis 28 de serrage englobant tout le sandwich. Les vis peuvent d'ailleurs être partiellement remplacées par des segments de câbles 29. Bien évidemment, la qualité de ces plaques F ainsi que le nombre et les qualités mécaniques de ces vis et câbles sont largement suffisants pour supporter les deux forces non

25 équilibrées mentionnées au paragraphe précédent. En plus, certaines vis sont munies de capteurs de forces 30 pour contrôler, manuellement ou automatiquement, les contraintes mécaniques nécessaires à la bonne tenue de tout l'empilement des plaques. Pour un alignement correct des plaques, nous plaçons un cadre de fond 31 monté au-dessous de l'empilement. Cette structure

30 supporte tout le poids du réacteur FT. Ce cadre peut éventuellement supporter en plus un autre réacteur FT se trouvant au-dessus, en cas d'une limitation de la place libre au sol. Cela pourrait être le cas de barques ou bateaux abritant une installation GTL off shore.

35 Des plaques empilées les unes à côté des autres ne nécessitent donc aucun carter. Ainsi, le réacteur en sandwich n'a plus besoin d'être placé à l'intérieur d'une enceinte pressurisée (cylindre, abri manteau, coquille, etc.), comme c'est le cas dans d'autres constructions ou propositions industrielles. Notre réacteur parallélépipédique nouveau, initialement prévu pour les synthèses

40 Fischer-Tropsch, sans enveloppe extérieure résistant à la pression, peut être

également utilisé dans tout autre processus de synthèse catalytique exothermique en phase gazeuse et sous hautes pressions. La seule enveloppe que nous préconisons est celle qui recouvre tout le sandwich comme un revêtement extérieur du type laine de verre ou laine minérale pour éviter des pertes non-contrôlées de chaleur de la synthèse. En effet, dans une installation intégrée GTL cette chaleur peut servir, comme nous l'avons déjà indiqué, à préchauffer les réactifs, à produire de l'énergie électrique, etc.

Nous avons déjà souligné à de multiples reprises que les plaques réactives R de notre réacteur FT sont détachables. Revenons à ce point pour évoquer ci-dessous plusieurs des raisons d'un tel agencement.

Les plaques R, qui constituent l'élément le plus important du nouveau réacteur FT, sont censées pouvoir être déplacées ou transportées, même en dehors du site GTL. Elles arrivent sur ce site déjà remplies par le catalyseur préalablement réduit et parfois même par le catalyseur déjà correctement activé et prêt à reprendre la production normale d'hydrocarbures. De telles plaques R permettent donc de construire immédiatement un nouveau réacteur FT, ou bien de remplacer les "vieilles" plaques R qui ne sont plus assez productives pour diverses raisons (vieillesse du catalyseur, accident, autre produit souhaité, etc.).

Considérons les deux situations suivantes sur le site de production avec de telles plaques R prêtes à utiliser : (a) la fabrication de plaques neuves ou (b) la régénération de plaques contenant un "vieux" catalyseur.

a) Les plaques R livrées toutes neuves sur le site de fabrication du catalyseur présentent des canaux vides. Sous contrôle du fabricant du catalyseur, les canaux (assez étroits et relativement longs pour les raisons déjà expliquées) sont remplis, sans aucun gaz de protection, avec des grains (1 à 3 mm) de catalyseur "cru" (précurseur dans sa forme déjà calcinée). Après avoir soigneusement fermé ces plaques contenant le catalyseur cru (par exemple les tubulures 20a et 20b bouchonnées), les plaques R sont mises sous pression jusqu'à dépasser la pression de leur travail final et sont ainsi contrôlées, une par une, au point de vue de l'étanchéité et de la résistance à la pression élevée de leur futur travail. Cette opération se passe dans un montage spécial comportant deux plaques "fortes" F serrant aux deux extrémités la (les) plaque(s) contrôlée(s). Rappelons, que pour des raisons d'économie et de meilleur transfert de chaleur, l'épaisseur de la plaque réactive R est tout juste suffisante pour supporter la pression opérée pendant la synthèse FT.

b) Les plaques R de récupération, qui sont livrées sur le site de fabrication du catalyseur, contiennent dans la plupart des cas un "vieux" catalyseur chargé par exemple de cobalt, métal assez cher. Ce catalyseur peut être encore pyrophorique mais la plaque qui le contient est munie d'une tubulure d'entrée 20a et d'une tubulure de sortie 20b qui ont été soigneusement bouchées pour sécuriser le transport de l'ensemble plaque + catalyseur du site GTL vers le site de fabrication ou de régénération des plaques R. Le fabricant du catalyseur vide la plaque et récupère le vieux catalyseur pour en extraire tous les métaux intéressants (par exemple Co, Mo, Rh, Re, Ta, Zr, Ce, Th, U, terres rares) en rendant ainsi le support (par exemple argile, alumine, TiO_2) inerte et totalement inoffensif pour un recyclage, une autre utilisation ou une mise en décharge définitive. De cette façon, les plaques vides qui sont récupérées peuvent alors être de nouveau remplies suivant le point a).

Nous avons déjà mentionné combien le remplissage des tubes d'un catalyseur fin, par exemple à base de cobalt, serait difficile à cause de son activité pyrophorique si on utilisait une procédure classique de réduction de ce catalyseur hors du réacteur FT final, suivie de son transport du réacteur de réduction vers le réacteur FT (parfois sur des milliers de kilomètres) et de son transvasement d'un conteneur de transport vers les tubes du réacteur FT sous atmosphère contrôlée (avec tous les soucis et dangers liés à l'opération) ... La livraison sur le site GTL du catalyseur "cru" depuis son site de fabrication éloigné ne résout que le problème du transport de la matière encore inerte. Mais le problème de la réduction, forcément hors du réacteur classique FT qui n'est pas construit pour supporter de fortes contraintes thermiques, subsiste alors. Cela impose d'utiliser un autre réacteur spécifique ... etc. Tous ces problèmes et d'autres encore ont été évoqués en détail dans la partie introductive de la présente description.

Nous procédons donc à la réduction suivie du formatage du catalyseur à l'intérieur même des plaques R en dehors de leur structure définitive (le sandwich). Les plaques R, qui contiennent les grains de catalyseur initialement sous une forme inactive (crue) et qui ont passé positivement le contrôle d'étanchéité et de robustesse, sont mises dans un four ou mieux encore, sont insérées dans une structure sandwich entre des plaques chauffantes spéciales dont dispose le site de fabrication du catalyseur. Ces dernières ont des dimensions et des surfaces compatibles avec celles des plaques R. Les plaques chauffantes, de préférence métalliques, contiennent un système de résistances électriques (spiralettes chauffantes, thermoplongeurs insérés dans leurs canaux) ou tout autre système de chauffage contrôlé. Sous fin contrôle, ces plaques

fournissent de la chaleur aux plaques R permettant ainsi une mise en température programmée. De préférence, un tel sandwich "intermédiaire" est serré de l'extérieur par des moyens mécaniques de façon à empêcher que les plaques R ne se déforment (éventuellement) pendant une montée en
5 température allant jusqu'à 400°C (ou même plus) lors de l'opération de réduction du catalyseur.

Les structures d'entrée et de sortie (tubulures 20a et 20b) de chaque plaque R sont maintenant connectées, de façon étanche, au système de
10 circulation et de régénération du réducteur (H_2 pour la plupart des cas, mais également CO ou un mélange de ces deux réducteurs selon la technologie dont est propriétaire le fournisseur du catalyseur) et la réduction du catalyseur peut commencer sur le site de préparation du catalyseur sous le strict contrôle du personnel hautement spécialisé dans cette opération délicate. L'opération se
15 déroule sous une pression beaucoup plus basse mais à une température plus élevée que celles du travail normal (productif) lors du régime de synthèse FT (information spécifique et souvent quasi confidentielle du fournisseur du catalyseur). Le choix de la technologie de production des plaques R (matériel, dimension, mode de fabrication, etc.) est bien évidemment compatible avec ce
20 couple de paramètres opérationnels (pression "basse" + température "haute" et pression "haute" + température "basse") afin d'assurer la tenue correcte de chaque plaque, "faible" par principe même.

La réduction du précurseur de catalyseur initialement sous forme oxydée
25 en une forme plus ou moins fortement réduite se passe donc dans cet appareillage spécial, hors du réacteur FT, parfois à des milliers de kilomètres du site GTL... Elle a lieu préférentiellement sous contrôle du fournisseur du catalyseur, souvent dans son usine. Ce processus nécessite la présence d'hydrogène plus ou moins concentré, sous une pression et un débit spécifiques,
30 par exemple à une température programmée de l'ordre de 400°C et pendant un temps ne dépassant pas quelques heures pour les catalyseurs à base de cobalt. La réduction se passe sous un strict contrôle de l'état d'avancement de la réaction (par exemple via une métrologie de la quantité de vapeur d'eau dans le produit gazeux).

35

Une fois la réduction terminée, les plaques R sont ramenées à la température ambiante sous une atmosphère réductrice ou inerte (par exemple CO_2). Deux cas de figures se présentent :

40 A) Les entrées et sorties des plaques (tubulures 20a et 20b) sont soigneusement bouchées. Les plaques sont alors prêtes à être stockées

longtemps (comme une réserve) ou à être transportées en toute sécurité vers un site GTL, sans emballage spécial de protection anti-incendie. Le matériau de la plaque suffit à assurer cette protection car une telle plaque avec son catalyseur (devenu pyrophorique) a déjà fait la preuve de son étanchéité sur le site de formation du catalyseur. L'atmosphère CO_2 ou un autre gaz inerte par rapport au catalyseur assure la longue vie d'un tel catalyseur sous sa forme sur-réduite. Avant le départ des plaques R de l'usine, on peut facilement prélever un échantillon du catalyseur réduit pour l'analyser au laboratoire afin de pouvoir garantir la qualité de la marchandise. Or ces plaques réactives R ne subiront aucune autre intervention avant d'être mises en réacteur-sandwich dans le site de production GTL. C'est seulement là-bas que les bouchons seront enlevés et les plaques connectées l'une après l'autre (toujours sous atmosphère inerte) au réacteur final FT ou à une installation de formatage du catalyseur sur-réduit.

B) La deuxième méthode consiste à procéder au formatage immédiat du catalyseur réduit sur le site même de la préparation du catalyseur et à n'expédier que les plaques R de nouveau soigneusement rebouchées et entièrement prêtes à être utilisées dans le réacteur FT. Lorsqu'elles arriveront sur le site de montage final du réacteur FT, les plaques seront donc déjà remplies d'un catalyseur complètement formaté (actif, sous sa forme finale partiellement réduite) et prêtes à être utilisées.

La mise à régime de pleine activité du catalyseur nécessite un formatage progressif. Cette opération demande un temps relativement long (parfois quelques semaines) et un soin méticuleux ; elle doit suivre exactement les prescriptions du fournisseur du catalyseur. Il s'agit, surtout pour les catalyseurs basés sur le cobalt, d'une longue accommodation qui consiste à mettre le catalyseur sur-réduit en contact avec un flux de syngaz initialement "pauvre" ($\text{CO} + \text{H}_2$ dilués dans un gaz inerte) qui ensuite devient de plus en plus concentré, à une température tout d'abord réduite par rapport à celle du régime de travail et qui augmente ensuite petit à petit... Tout doit suivre très précisément un scénario prédéterminé. Le formatage nécessite donc un site disposant d'un gaz de synthèse à concentration contrôlée et débit variables, et d'un contrôle chromatographique assez fréquent de la qualité du syngaz et des produits sortants (des informations importantes en sont tirées sur l'accommodation – formatage du catalyseur et sur sa future qualité). Un site de production GTL n'a pas souvent ces moyens (humains et matériels) ... et c'est alors au site de fabrication du catalyseur de s'en occuper pendant que le site de production GTL (souvent localisé dans des endroits hostiles et/ou éloignés de la civilisation) mène son activité principale bien focalisée sur la production du syncrude ! L'opération délicate de formatage du catalyseur à l'intérieur des plaques R,

opération menée chez le fabricant du catalyseur ou chez son agent habilité, permet donc d'éviter le risque que toute la charge de catalyseur ne soit pas suffisamment bien formatée ou soit partiellement désactivée lors du transport du catalyseur et/ou de son chargement dans un réacteur classique. Dans ce dernier

5 cas, il est quasi impossible de contrôler la qualité de formatage *in situ*, dans le gros réacteur multitubulaire, pour prévoir la longévité de la charge catalytique...

Nos plaques réactives R, telles que présentées dans cette invention, peuvent alors être préparées complètement sur le site de fabrication du catalyseur. Ainsi le client (GTL) achète ses plaques R prêtes à insérer dans son

10 réacteur. Ajoutons ici qu'un catalyseur bien réduit et formaté (accommodé) peut être stabilisé dans son état d'activité optimale sous un gaz inerte ou réducteur et à la température ambiante. La plaque R ainsi préparée et bien scellée peut être stockée ou transportée en toute sécurité pendant quelques semaines. Pendant

15 ce temps le fabricant du catalyseur peut garantir pleinement la qualité maximale de la plaque R et de son contenu, ce qui est un argument de plus pour la commercialisation de son catalyseur ... sans que les secrets de production, de réduction, de formatage - accommodation soient dévoilés.

20 . Toute la construction et la mise en service du catalyseur permettent donc de proposer à l'achat un objet emballé, prêt à être utilisé, avec le renvoi de l'emballage après utilisation de l'objet pour une recharge standard. Toute usine GTL peut alors être simplifiée, réduite en dimension, facilement transportable en pièces détachées d'un site à l'autre, et peut travailler en continu sans aucune

25 perte de productivité, avec un personnel et des services réduits, donc même dans des endroits arides, éloignés, non civilisés. Une usine presque automatique...

Résumons donc les avantages déjà décrits du nouveau réacteur à plaques empilées, de sa préparation et de son mode d'emploi, puis ajoutons à cela

30 quelques atouts supplémentaires :

- le réacteur est compact de par sa conception
- 35 • ayant une forme parallélépipédique, il permet une utilisation optimale de l'espace ; on peut mettre en œuvre un très long sandwich, poser facilement des sandwiches côte à côte, l'un sur l'autre, etc.

- grâce au nouveau design on peut créer des unités modulaires de production, par exemple créer des unités efficaces d'une petite productivité pour des sources limitées en capacité de matière première à convertir
- 5 • il est possible de déplacer facilement un tel réacteur d'un site à l'autre sans grues, camions spéciaux, etc.
- le réacteur est particulièrement adapté aux nouveaux catalyseurs granulaires fins
- 10 • il offre un meilleur coefficient d'échange de chaleur entre les fluides
- il présente un faible coût de construction
- 15 • il présente une masse environ 2 à 4 fois inférieure aux réacteurs tubulaires classiques
- il présente une réduction sensible des pertes de charge
- 20 • il ne nécessite pas une enceinte étanche ce qui facilite sa construction, sa gestion et les services autour du réacteur ; cela permet d'accéder librement à la structure du sandwich pour connecter ou déconnecter certaines plaques en cas de besoin, pour les remplacer, ou pour toute autre opération sur le réacteur (rappelons qu'autrement, pour un réacteur classique, les
- 25 moyens d'entrée des réactifs dans les tubes et de sortie des produits sont constitués d'une multitude de petites ouvertures soudées, à l'intérieur d'un grand cylindre pressurisé, sans aucune possibilité de contrôler ces entrées ni individuellement ni même par paquets)
- 30 • il peut être placé à ciel ouvert
- il est possible de concevoir des réacteurs dont les deux éléments constitutifs de chaque plaque sont identiques, ce qui permet une standardisation
- 35 • l'étanchéité du réacteur peut être vérifiée et re-vérifiée plusieurs fois au cours de sa "vie", plaque par plaque ; une éventuelle fuite peut être facilement détectée (par un accès de l'extérieur) et contrecarrée par le simple échange d'une seule plaque tandis que la plaque défectueuse est
- 40 renvoyée pour réparation ... ou pour une refonte avec récupération du

métal de sa construction (par exemple l'aluminium) ... afin d'en refaire une plaque neuve ...

- 5 • il est désormais possible de "déporter" les opérations délicates de réduction et/ou de formatage du catalyseur sur un site hautement spécialisé ; notre nouveau procédé de réduction et de formatage final évite ainsi presque toutes les difficultés liées au remplissage de tubes par des granules de catalyseur réduit et nécessitant une atmosphère contrôlée (rappelons qu'une fois réduit, le catalyseur devient pyrophorique, difficile à transporter, 10 à stocker, à manipuler, et que le transport d'une telle matière incendiaire entre le site de sa production et un complexe industriel GTL éloigné demande donc des précautions importantes)
- 15 • des petites vannes de sécurité ou d'anti-retour peuvent être installées à chaque entrée et sortie de chaque plaque réactive pour isoler (manuellement ou automatiquement) toute plaque R défaillante ou en train d'être échangée avec une autre plaque réactive de remplacement ; en cas de fuite ou d'éclatement d'une plaque, la quantité de matière qui s'échapperait pendant l'accident serait donc très faible car limitée au volume 20 d'une seule plaque R ; ainsi le risque d'incendie ou d'empoisonnement par CO est considérablement réduit.

REVENDECATIONS

1. Réacteur modulaire à plaques empilées, fortement serrées en sandwich compact pour réaliser un procédé exothermique tel que la synthèse catalytique Fischer-Tropsch (FT) des hydrocarbures liquides par hydrogénation sélective du monoxyde de carbone (CO) par l'hydrogène (H₂), le mélange de ces deux gaz étant appelé "gaz de synthèse" ou "syngaz", en présence de grains fins d'un catalyseur, caractérisé en ce que les éléments principaux du réacteur et leur assemblage comporte les éléments suivants :
- 10 - des plaques (R) contenant le catalyseur et au sein desquelles se déroule la réaction de synthèse, plaques appelées "plaques réactives" ou "plaques R" ;
 - d'autres plaques (C) appelées "plaques caloporteuses" ou "plaques C" qui ont pour fonction principale d'évacuer l'énergie thermique produite par la synthèse catalytique, sachant que ces plaques C peuvent également fournir de la
 - 15 chaleur aux plaques R lors de l'étape de démarrage de la synthèse ;
 - des moyens mécaniques d'assemblage et de serrage des plaques R et C en alternance, ces moyens étant placés à l'extérieur des plaques R et C, les deux plaques d'extrémités, de préférence de type C, étant alors en contact avec des
 - 20 "plaques fortes" ou "plaques F" (27), ces dernières étant reliées entre elles par plusieurs vis (28) de serrage englobant tout le sandwich ;
 - des moyens assurant la mise en circulation contrôlée (en composition, débit, température et pression) d'un fluide (14) réactif (comme le gaz de synthèse), d'un fluide (15) contenant des produits (comme ceux issus de la
 - 25 synthèse FT), d'un fluide caloporteur (18) de refroidissement ou d'échauffement initial du réacteur ainsi que des moyens de support mécanique et de revêtement extérieur du réacteur.

2. Réacteur selon la revendication 1 caractérisé en ce que chaque plaque réactive R (R)
- 30 - est plane, parallélépipédique, annulaire ou cylindrique ;
 - a une longueur (2) délimitée par les extrémités d'entrée (3) et de sortie (4), cette longueur ne dépassant pas 3 mètres ;
 - est délimitée par les bords suivants : (2) comme longueur, (5) comme largeur et (6) comme épaisseur, ces trois dimensions étant généralement planes
 - 35 et parallèles entre elles et délimitées encore par les deux faces latérales (7) et (8) généralement planes et parallèles entre elles ;
 - est constituée d'un corps (1) contenant des canaux (9) d'une forme allongée de section circulaire, rectangulaire ou d'une autre géométrie, cette section étant équivalente à la section d'un tube de diamètre ne dépassant pas
 - 40 16 mm, les canaux étant séparés entre eux par des cloisons (10a), chacun des

canaux débouchant à chacune des deux extrémités (3) et (4) par des orifices d'entrée (11a) et de sortie (11b) ;

- est pourvue de canaux (9) qui sont séparés du côté des faces (7) et (8) par des cloisons faciales (10b) d'une épaisseur réduite pour rapprocher le centre de chaque canal des faces (7) et (8) d'échange de chaleur afin d'exporter efficacement la chaleur produite dans les canaux et ainsi éviter un surchauffement du catalyseur actif remplissant ces canaux ;
- contient des particules (12) d'un catalyseur actif ou d'un précurseur du catalyseur, d'une taille maximum de 3 mm, qui remplissent la quasi-totalité de la longueur (2) de chaque canal (9), le lit des particules reposant sur une grille de sortie (13b) fixée dans chaque canal (9) ;
- est pourvue d'une grille (13a) au sommet de chaque canal (9) pour éviter que les particules (12) ne s'écoulent accidentellement par l'orifice d'entrée (11a) lors de l'assemblage du réacteur à plaques ou de toute autre manipulation ou transport de la plaque déjà remplie du catalyseur actif, de son précurseur cru ou encore de son précurseur sur-réduit ;
- est pourvue d'une grille (13b) à la base de chaque canal (9) pour éviter que les particules ne s'écoulent par l'orifice (11b), les grilles (13b) ayant des mailles suffisamment fines pour maintenir ces particules (12) tout en permettant la circulation des produits sortants (15) et du fluide non converti (14) ;
- a une épaisseur (6), des épaisseurs de cloisons (10a) et (10b) et certaines propriétés mécaniques qui sont volontairement fixées à des valeurs tout juste suffisantes pour monter, à la température de la synthèse catalytique, jusqu'à 5 MPa de pression dans les canaux, sachant que sans un assemblage en sandwich serré, la plaque ne tiendrait pas individuellement à une telle pression maximale des fluides (14) et (15) du procédé ;
- comporte au sein de son corps (1) les orifices d'entrée (11a) du gaz réactif (14) et les orifices de sorties (11b) des produits (15) liquides, vapeurs et gaz ainsi que du fluide (14) non converti ;
- est pourvue de plusieurs canaux (9) contenant chacun les particules (12), ces canaux étant montés en parallèle et formant ainsi une composante du circuit des fluides (14) et (15), cette composante étant en communication avec d'autres moyens d'admission et d'évacuation de ces fluides ;
- a un corps (1) métallique ou constitué de toute autre matière ayant une conductivité thermique d'au moins un ordre de grandeur plus haut que la conductivité thermique du catalyseur actif (12) situé dans les canaux (9) de la plaque pendant le fonctionnement du réacteur ;
- a un corps (1) substantiellement inerte chimiquement au contact avec les particules (12), le gaz réactif (14) et les produits de synthèse (15) tels que la vapeur d'eau et des hydrocarbures ;

- est construite en matériaux qui peuvent résister jusqu'à 500°C ;
- peut se présenter comme une plaque module (16) plus grosse résultant de l'assemblage de corps de plaques R élémentaires (1), chacune d'une largeur (5) limitée, ceci pour obtenir une plaque module plus large et constituée d'un nombre
- 5 de plaques R élémentaires pouvant être compris entre 2 et 20, sachant que l'assemblage des plaques R élémentaires est fait par rapprochement, soudage, collage, rivetage, emboîtement, etc. suivant les bords (17) constitués de la surface limitée par la longueur(2) et l'épaisseur (6), sachant également que la plaque ainsi assemblée se présente comme une plaque R plus large.

10

3. Réacteur selon la revendication 1 caractérisé en ce que chaque plaque caloporteuse C (C)

- évacue l'énergie produite par la réaction exothermique se déroulant dans les plaques R voisines et permet ainsi de maintenir une température constante à
- 15 1°C près dans les canaux (9) des plaques R voisines ;
- assure également le démarrage du réacteur catalytique et/ou le formatage (conditionnement, activation) des particules (12) contenues dans les plaques R voisines et/ou le maintien du réacteur à une température constante lors d'un
- court arrêt du réacteur et/ou de son redémarrage, sachant que dans tous ces cas
- 20 la plaque C constitue l'élément qui apporte de l'énergie thermique aux plaques R voisines ;
- présente un corps (1), une longueur (2) délimitée par une extrémité d'entrée (3) et de sortie (4), ces deux extrémités étant généralement planes et parallèles entre elles, les bords : (2), (5) et (6) étant généralement plans, les deux
- 25 surfaces opposées étant généralement parallèles entre elles, les deux faces latérales (7) et (8) étant aussi généralement planes et parallèles entre elles, sachant que l'intérieur du corps (1) abrite des canaux (9) de section circulaire, rectangulaire ou autre, de forme allongée, éventuellement en méandres, les canaux étant séparés entre eux par des cloisons inter canaux (10a), les canaux
- 30 étant également séparés du côté des faces latérales (7) et (8) par des cloisons faciales (10b), chacun des canaux (9) débouchant à chacune des deux extrémités (3) et (4) par des orifices d'entrée (11a) et de sortie (11b), les canaux contenant des chicanes (9b) créant des turbulences dans les canaux dans
- lesquels circule un fluide caloporteur (18) entrant dans chaque canal (9) par un
- 35 orifice (11a) pour en sortir par l'orifice (11b), une série de plusieurs canaux (9) étant ainsi incluse dans un circuit de parcours du fluide caloporteur (18) communiquant avec des moyens (pompes, réservoirs, échangeurs, etc.) d'admission et d'évacuation de ce fluide (18) ;
- a un tel diamètre de tubes ou une telle dimension de canaux (9) d'une
- 40 autre forme et des cloisons faciales (10b) d'une épaisseur tellement limitée que

l'épaisseur (6) de la plaque devient également limitée et que les propriétés mécaniques de chaque plaque C sont volontairement tout juste suffisantes pour atteindre, à la température de la synthèse catalytique, la pression nécessaire pour faire circuler un fluide caloporteur (18) dans les canaux (9) en assurant ainsi sa fonction de bon échangeur de chaleur, mais tout en sachant que cette bonne tenue en pression de la plaque C n'est assurée que lorsqu'elle est assemblée en sandwich serré avec d'autres plaques et que sans un tel assemblage en sandwich serré la plaque C, volontairement affaiblie, ne tiendrait individuellement pas à la pression exercée alors que la température du fluide caloporteur (18) peut monter jusqu'à 380°C;

- a un corps (1) qui est fait d'une matière conductrice de chaleur, telle qu'un métal ou une matière composite, le matériau utilisé étant inerte chimiquement par rapport au fluide caloporteur (18) utilisé, qui peut être par exemple de l'eau, de la vapeur d'eau, des sels fondus ou des huiles ;
- renferme le fluide caloporteur (18) qui entre par les orifices (11a) aménagés sur l'extrémité d'entrée (3) de chaque plaque et circule dans l'ensemble des canaux (9) en occupant tout leur volume de manière à ce que ces canaux soient complètement remplis (et tenus remplis), puis il ressort par la zone de sortie (4) et les orifices (11b).

20

4. Réacteur selon la revendication 1 caractérisé en ce que les plaques R et C sont assemblées par serrage en alternance et en ce que :

- aux deux extrémités d'un empilement de plaques R et C sont placées une plaque de type C suivie d'une plaque forte F (27) ;
- les deux plaques F d'extrémité sont fortement liées entre elles par plusieurs vis (28) de serrage englobant tout le sandwich composé de plaques R et C en alternance, ces vis pouvant être partiellement remplacées par des segments de câbles (29), ce fort serrage de toutes les plaques entre elles permettant de former un corps unitaire d'un seul tenant, sachant qu'en plus ces vis ou câbles sont munis de capteurs de forces (30) pour contrôler, manuellement ou automatiquement, les contraintes mécaniques nécessaires à la bonne tenue de tout l'empilement des plaques ;
- chaque plaque R appartenant à l'empilement en sandwich est amovible par rapport à cet empilement, ceci pour pouvoir être facilement remplacée par une autre plaque identique ou similaire après un desserrage du sandwich, par conséquent les conduits (25a) et (25b), rigides ou souples (flexibles), qui connectent cette plaque au système de circulation des fluides (14) et (15) sont agencés et raccordés de manière à permettre un montage et démontage facile de la plaque R en question et de ce fait tout assemblage de plaques devient non-définitif ;

40

- les conduits (26a) et (26b), rigides ou souples (flexibles), raccordés à chaque plaque C du sandwich sont agencés et raccordés de manière à permettre le desserrage de l'empilement des plaques R et C afin de pouvoir extraire une plaque quelconque R du sandwich et la remplacer par une autre plaque R ;
- 5 - une multitude de plaques R et une multitude de plaques C forment un seul réacteur catalytique à plaques multiples R et C en alternance pour former une structure de type sandwich serré avec une entrée du fluide réactif (14) répartie sur toutes les plaques R, chaque plaque R étant en contact thermique par ses faces (7) et (8) avec deux autres plaques C voisines de taille et forme similaires,
- 10 sachant qu'à l'intérieur de chaque plaque C circule un fluide caloporteur (18) pour contrôler précisément la température à l'intérieur des particules (12) présentes dans chaque plaque R ;
- les plaques R et C sont empilées en série (structure sandwich), l'une à côté de l'autre, en alternance régulière : une plaque C et une plaque R et ainsi de
- 15 suite, ce qui donne en résultat un réacteur à fluide réactif et à fluide caloporteur, les deux fluides étant séparés par deux couches formées par les cloisons faciales (10b) appartenant chacune aux plaques R ou C serrées l'une contre l'autre, chacune des plaques étant compatible séparément au fluide en contact et chacune d'elles ayant son épaisseur limitée au minimum ;
- 20 - les surfaces externes (7) et (8) des plaques R et C empilées sont conçues de façon à assurer un très bon contact thermique avec les plaques voisines, par exemple ces surfaces sont plates ou rainurées de façon compatible les unes avec les autres, ceci pour assurer un bon contact sur toute la surface d'échange thermique entre ces deux types de plaques ;
- 25 - les plaques R et C sont empilées les unes après les autres par les faces latérales (7) et (8) de façon à ce que dans les plaques réactives R les axes des tubes (9) ou la direction longitudinale des canaux (9) ayant une forme non tubulaire soient substantiellement verticaux, ou légèrement inclinés par rapport à la pesanteur à condition que l'angle entre l'axe du canal (9) et la direction de la
- 30 pesanteur ne dépasse pas 1 radian ;
- les plaques C sont positionnées dans le sandwich de façon à ce que les canaux (9) de ces plaques soient en position horizontale ou inclinée de moins de 1 radian par rapport à cette position horizontale ;
- l'empilement de quelques dizaines à quelques centaines de couples de
- 35 plaques R et C se présente comme un bloc de forme générale parallélépipédique, d'une longueur jusqu'à quelques dizaines de mètres, d'une hauteur dépassant à peine la longueur (2) des plaques R et/ou C et d'une largeur dépassant à peine la largeur (5) d'une seule plaque élémentaire R ou d'un multiple de cette largeur (5) pour une plaque module (16) composée de plusieurs
- 40 plaques R ;

- ce sandwich de plaques empilées ne nécessite aucun carter, aucune autre enceinte étanche ou pressurisée et de ce fait peut être disposé librement à ciel ouvert ce qui facilite la construction, la gestion et les services autour du réacteur grâce à l'accès libre à la structure du sandwich pour connecter ou déconnecter
 - 5 certaines plaques en cas de besoin, pour les remplacer ou pour toute autre opération sur le réacteur ;
 - l'empilement en sandwich repose sur un cadre de fond (31) pour un alignement correct des plaques, ce cadre étant monté au-dessous de l'empilement et supportant tout le poids du réacteur, le cadre pouvant également
 - 10 supporter, en plus, un autre réacteur catalytique superposé, sachant que ce cadre de fond peut être soit placé sur la terre ferme soit installé sur des barques ou bateaux off shore du fait que toute cette structure du réacteur permet une utilisation optimale de l'espace et que la masse du réacteur est de 2 à 4 fois inférieure à la masse d'un réacteur tubulaire classique ;
 - 15 - le réacteur en sandwich se trouve sous un revêtement extérieur couvrant tout l'empilement des plaques, ce revêtement pouvant être, par exemple, du type laine de verre ou laine minérale, ceci pour éviter des pertes de chaleur de la synthèse exothermique.
- 20 5. Réacteur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le fluide entrant (14) réactif et le fluide sortant (15) de produits sont mis en circulation contrôlée et en ce que :
- le fluide réactif (14) entre du côté de la zone (extrémité) d'entrée (3) de chaque plaque réactive R par l'orifice d'entrée (11a) communiquant avec le canal
 - 25 (9), passe par une grille d'entrée (13a), par le lit des particules (12), par la grille de sortie (13b) pour quitter le même canal (9) par l'orifice (11b) de sortie comme un fluide (15) contenant des produits de la réaction catalytique ;
 - le circuit des fluides (14) et (15) dans les plaques R contient une zone d'entrée (3) à laquelle sont associés des conduits d'entrée (3a), débouchant sur
 - 30 les orifices d'entrée (11a) et une zone (extrémité) de sortie (4) avec ses conduits de sortie (4a) débouchant sur les orifices de sortie (11b) ;
 - ces deux zones et orifices d'entrée et de sortie constituent également les moyens de remplissage des particules (12) et de déchargement du catalyseur (12) après son usure, vieillissement, empoisonnement ou toute autre perte
 - 35 d'activité causée par un autre événement, sachant que les conduits (3a) et (4a) ainsi que les orifices (11a) et (11b) sont formés directement dans le corps (1) de chaque plaque R ;
 - le fluide réactif (14) qui entre dans chaque plaque R du côté de la zone d'entrée (3) par les orifices d'entrée (11a), traverse les conduits d'entrée (3a) et
 - 40 les grilles (13a) pour entrer dans les canaux (9) remplis des particules (12) et sort

des canaux (9), après une conversion totale ou partielle, par une grille (13b), par les conduits de sortie (4a) et enfin par les orifices de sortie (11b) ;

- chaque plaque R est munie d'un collecteur d'entrée (19a) du fluide (14) relié à une tubulure (20a) d'entrée ainsi qu'un collecteur (19b) de sortie relié à une tubulure (20b) de sortie du fluide (15), ces collecteurs se présentant comme des boîtes collectrices s'étendant sensiblement sur toute la largeur (5) de la plaque R, sachant que la tubulure (20a) et le collecteur (19a) constituent un système de raccordement des plaques R avec le circuit de production et de conditionnement du fluide réactif (14) tandis que la tubulure (20b) et le collecteur (19b) constituent un système de raccordement des plaques R avec le circuit de récupération et de conditionnement des produits (15) de synthèse catalytique, sachant également que les collecteurs d'entrée (19a) et de sortie (19b) relient ainsi les multiples canaux (9) parallèles à l'intérieur d'une même plaque R, sachant encore que ces canaux sont connectés d'une façon étanche à ces collecteurs (19a) et (19b) communs par une liaison de type brasure, soudure, collage, vissage ou toute autre façon résistant aux contraintes chimiques, de température et de pression pouvant être appliquées, ce qui permet à chaque canal de la plaque R de communiquer, par l'intermédiaire de ces collecteurs, avec le reste du circuit du fluide réactif (14) ou des produits (15), sachant enfin que ces collecteurs et tubulures individuels permettent le raccordement individuel des fluides qui entrent et qui sortent des plaques réactives R pour ainsi obtenir un moyen de gestion individuelle des fluides (14) et (15) pour chaque plaque R ;
- chaque plaque R est connectée à au moins un répartiteur (21a) d'entrée du fluide réactif (14) entrant situé à l'entrée de la plaque, ce répartiteur étant connecté à une tubulure (20a) d'entrée débouchant dans l'espace libre ménagé au-dessus de la plaque et qui le relie avec le collecteur (19a) monté sur une face supérieure de la plaque et communiquant avec les zones d'entrée des canaux (9) ;
- chaque plaque R est connectée à au moins un répartiteur (21b) de sortie du fluide (15) sortant situé à la sortie de la plaque, ce répartiteur étant connecté à une tubulure (20b) de sortie débouchant dans l'espace libre ménagé au-dessous de la plaque et qui le relie avec le collecteur (19b) monté sur une face inférieure de la plaque et communiquant avec les zones de sortie des canaux (9) ;
- plusieurs plaques R identiques et correctement remplies des mêmes particules (12) sont connectées en parallèle aux mêmes répartiteurs (21a) et (21b) faisant ainsi que toutes ces plaques sont connectées à la même source de fluide réactif (14) ;
- des valves d'isolation et de régulation (22a) munies d'un clapet automatique détectant et/ou indiquant (par un signal visuel, électrique ou autre) un débit excessif du gaz (14) entrant, ainsi que des vannes d'isolation (22b), sont

- connectées respectivement à chaque entrée et chaque sortie de chaque plaque R, ces valves et vannes étant insérées respectivement entre les tubulures (20a) et (20b) d'entrée et de sortie d'un côté et les répartiteurs (21a) et (21b) de l'autre côté, en permettant ainsi d'isoler individuellement le circuit des fluides (14) et (15) pour chacune des plaques R ;
- des vannes de sécurités et/ou d'anti-retour sont installées à chaque entrée et sortie de chaque plaque R, ceci pour isoler (manuellement ou automatiquement) toute plaque R défectueuse ou en train d'être changée par une autre plaque de remplacement, et pour limiter tout risque d'incendie ou d'empoisonnement en cas d'éclatement d'une plaque, la quantité de matière qui s'échapperait pendant l'accident étant ainsi limitée par le volume de fluide contenu dans une seule plaque R.
6. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 1, 3 et 4 caractérisé en ce que le fluide caloporteur (18) est mis en circulation contrôlée et en ce que :
- les plaques caloporteuses C sont munies de collecteurs d'entrée (19a) du fluide caloporteur reliés aux tubulures (20a) d'entrée du fluide ainsi que de collecteurs de sortie (19b) reliés à des tubulures de sortie (20b) du même fluide, ces tubulures et collecteurs constituant un système de raccordement des circuits de réchauffement ou de refroidissement du même fluide caloporteur avec chaque plaque C, sachant que ces collecteurs sont mécaniquement liés aux deux extrémités (3) et (4) des plaques d'une façon étanche par une liaison de type brasure, soudure, collage, vissage ou toute autre façon résistant aux contraintes chimiques, de température et de pression ;
 - les collecteurs (19a) situés à l'entrée de chaque plaque C sont connectés à au moins un répartiteur (23a) d'entrée du fluide caloporteur (18) entrant, tandis que les collecteurs (19b) à la sortie de chaque plaque C sont connectés à au moins un répartiteur (23b) de sortie du même fluide (18), sachant que ces collecteurs et répartiteurs font partie du circuit d'échange de chaleur extérieur du fluide caloporteur (18) et sachant encore que les tubulures individuelles pour chaque plaque C permettent un raccordement individuel du fluide (18) séparément à chaque plaque caloporteuse C ;
 - la circulation d'un fluide caloporteur (18) est organisée dans une direction préférentiellement perpendiculaire (ou presque) à la direction de circulation des fluides (14) et (15) dans les plaques R, ce qui donne l'opportunité de placer en vis-à-vis les collecteurs et les répartiteurs d'entrée ainsi que les collecteurs et les répartiteurs de sortie du fluide caloporteur (18) sur les deux faces latérales de l'empilement de plaques R et C laissant ainsi une place pour implanter des

valves, des vannes, les répartiteurs et toute autre tuyauterie pour la série de plaques R ainsi que pour la série de plaques C en alternance ;

- les moyens d'admission et de sortie du fluide caloporteur (18) formés respectivement par une tubulure (20a) d'entrée et par une tubulure (20b) de sortie pour chaque plaque C débouchent dans l'espace libre ménagé à la proximité des plaques C situé des deux côtés des plaques C selon le choix de la direction de circulation du fluide caloporteur (18) ;
- les vannes d'isolation et/ou régulation (24a) sont insérées individuellement en série entre les tubulures individuelles d'entrée (20a) et les répartiteurs (23a) pour chaque plaque C tandis que les vannes d'isolation et/ou régulation (24b) sont insérées individuellement en série entre les tubulures individuelles de sortie (20b) et les répartiteurs (23b) pour chaque plaque C ;
- toutes les plaques C sont connectées en parallèle au même fluide caloporteur (18) circulant à travers un échangeur extérieur de chaleur permettant le réchauffement du fluide (phase initiale du fonctionnement du réacteur FT telle que le conditionnement du catalyseur, le démarrage de la plaque R contenant le catalyseur déjà conditionné ailleurs ou le redémarrage du réacteur catalytique après une période d'arrêt) et ensuite pour son refroidissement (phase de production normale du réacteur de synthèse exothermique).

7. Réacteur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que pour le fluide entrant (14) réactif, le fluide sortant (15) de produits et le fluide caloporteur (18) la mise en circulation est contrôlée en composition, débit, température et pression et en ce que :

- le débit entrant optimal du fluide réactif (14) qui est une fonction de sa pression dans le répartiteur (21a), de la perte de charge dans le lit de particules (12), du progrès de la réaction catalytique provoquant une contraction du fluide suite à sa conversion en produits, et de la pression du fluide sortant (15) dans le répartiteur (21b) de sortie, est contrôlé à partir d'une différence de pression entre les répartiteurs (21a) et (21b), cette différence pouvant atteindre 2 MPa, sachant que les réactifs (14) et les produits (15) ainsi que toute la tuyauterie et tout l'appareillage de précipitation des produits liquides résistent à une pression absolue jusqu'à 5 MPa ;
- un débit excessif du fluide (14) traversant préférentiellement une plaque R défectueuse dont au moins un des canaux (9) est vide ou mal rempli par les particules (12), est détecté par la valve (22a) munie d'un clapet se refermant automatiquement pour empêcher que ce fluide ne s'écoule inutilement par la plaque en question ;
- les deux circuits de fluides (14) et (15) ainsi que (18) sont sous contrôle très précis des températures, constantes ou ayant un gradient voulu dans toutes

les plaques réactives R, tout le système d'échange de chaleur assurant le contrôle des températures de ces fluides avec une précision d'au moins $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

8. Procédé catalytique de synthèse fortement exothermique, tel que la
- 5 synthèse FT des hydrocarbures, réalisé dans le réacteur à plaques serrées selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que :
- tout volume de catalyseur actif (12) remplissant les canaux (9) de plaques R est sous régime isotherme entretenu à 1°C près et choisi dans la gamme de températures entre 150 à 380°C ;
 - 10 - les pressions des fluides (14) et (15) traversant les canaux (9) dans les plaques R sont comprises entre $0,5$ et 5 MPa ;
 - le catalyseur actif (12) remplissant les canaux (9) de la plaque R travaille en régime caractérisé par une vitesse spatiale (autrement appelée vitesse volumique horaire ou VVH) allant jusqu'à 1500 h^{-1} , l'unité h^{-1} provenant du rapport
 - 15 entre le débit du gaz (m^3/h) traversant la plaque et le volume du catalyseur actif dans cette plaque (m^3) ;
 - le catalyseur actif (12) remplissant les canaux (9) de la plaque R a une granulation comprise entre 1 et 3 mm ;
 - la conductivité thermique du catalyseur actif (12) situé dans les canaux (9)
 - 20 est d'au moins un ordre de grandeur plus bas que celle du matériau formant le corps (1) des plaques réactives R pendant le fonctionnement du réacteur ;
 - le catalyseur actif remplissant les canaux (9) de chaque plaque réactive R est préparé dans ces canaux mêmes à partir de particules d'un précurseur de ce catalyseur par remplissage de ces canaux par les particules du précurseur sous
 - 25 atmosphère ambiante d'air, puis par réduction du précurseur donnant alors des particules sur-réduites et enfin par formatage progressif des particules sur-réduites conduisant à la forme active du catalyseur final, sachant que l'opération de réduction suivie du formatage se déroule dans la même plaque R sans que les particules ne soient jamais extraites de ces canaux, sachant encore que
 - 30 l'opération de réduction et de formatage est menée chez le fabricant du catalyseur ou chez son agent habilité ce qui permet d'éviter le risque que toute la charge de catalyseur ne soit pas suffisamment bien activée.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le catalyseur
- 35 actif est préparé par une réduction suivie d'un formatage progressif (activation ou accommodation ou conditionnement ou encore formation des centres actifs spécialisés pour le processus catalytique, par exemple celui de synthèse FT) du précurseur de ce catalyseur de synthèse exothermique et en ce que :
- la réduction des particules du précurseur de catalyseur se présentant
 - 40 initialement sous une forme inactive se passe à l'intérieur même d'une plaque R

- (qui a précédemment passé positivement le contrôle d'étanchéité et de robustesse) en dehors de la structure définitive du réacteur catalytique, dans une atmosphère d'un gaz réducteur, par exemple sous hydrogène pur ou sous monoxyde de carbone ou sous un mélange de ces deux gaz concentrés ou
- 5 dilués avec un gaz neutre, sachant que la plaque R est mise dans un four ou insérée dans une structure en sandwich entre des plaques chauffantes, toute seule ou avec d'autres plaques R subissant la même opération, les plaques chauffantes ayant des dimensions et des surfaces compatibles avec la ou les plaque(s) R et fournissant de la chaleur à cette (ces) plaque(s) R avec une mise
- 10 en température programmée, ce sandwich intermédiaire étant serré de l'extérieur par des moyens mécaniques pour empêcher une éventuelle déformation d'une ou plusieurs de ces plaques R lors de l'opération de réduction du précurseur ;
- les tubulures (20a) d'entrée et (20b) de sortie de chaque plaque R étant connectées de façon étanche au système spécifique de circulation et de
- 15 régénération dudit gaz réducteur, la réduction du précurseur se déroule sous un contrôle strict du débit du gaz, de sa composition, de sa pression (plus basse que celles du travail normal de la plaque), de sa température (programmée et plus élevée que celles du régime productif de synthèse catalytique, mais ne
- 20 dépassant pas 500°C) et pendant un temps limité (ne dépassant pas quelques heures), toutes ces conditions et procédures spécifiques étant établies par le fournisseur du catalyseur, sachant que l'état d'avancement de la réduction est contrôlé par exemple via une métrologie de la quantité de vapeur d'eau dans le produit gazeux sortant de la (des) plaque(s) R ;
- une fois la réduction terminée, la (les) plaque(s) R est (sont) ramenée(s) à
- 25 la température ambiante sous une atmosphère réductrice ou inerte, puis soit les tubulures (20a) d'entrée et (20b) de sortie de chaque plaque R sont bouchées et les plaques ainsi sécurisées sont stockées ou transportées pour un formatage ultérieur d'une telle forme sur-réduite du catalyseur, soit le catalyseur sur-réduit est immédiatement formaté (conditionné, activé) en utilisant le même
- 30 appareillage de réduction, suite de quoi les plaques R sont rebouchées et prêtes à être expédiées pour une utilisation immédiate ou ultérieure dans un montage en sandwich final d'un réacteur catalytique ;
- les particules sur-réduites subissent une accommodation consistant en leur mise en contact avec un flux de syngaz initialement "pauvre" ($\text{CO} + \text{H}_2$ dilués
- 35 dans un gaz inerte) qui ensuite devient de plus en plus concentré, à une température tout d'abord réduite par rapport à celle du régime de travail productif du catalyseur et qui augmente ensuite petit à petit selon un scénario prédéterminé, sous un débit de gaz réactif (14) variable et sous un contrôle chromatographique fréquent de la qualité de ce gaz réactif et des produits
- 40 sortants (15) ;

- le formatage du catalyseur sur-réduit est effectué à l'intérieur de la plaque R, celle-ci étant :

* soit séparée de son empilement définitif (ex situ), sachant que la plaque R ainsi préparée et bien scellée peut être stockée ou transportée en toute sécurité pendant quelques semaines durant lesquelles le fabricant du catalyseur peut garantir pleinement la qualité maximale de son catalyseur sans que les secrets de production, de réduction, de formatage ne soient dévoilés,

* soit insérée dans son empilement définitif (in situ) suite de quoi la plaque R intègre le cycle de production normal du réacteur catalytique.

10 10. Procédé selon la revendication 8 ou 9 caractérisé par l'échange standard et ou la préparation d'un tel échange standard de plaques R et en ce que :

15 - chaque plaque R appartenant à une série de plaques R, C et F de l'empilement de plaques en sandwich serré est amovible (détachable) par rapport à cette série, ceci pour pouvoir être facilement remplacée par une plaque identique contenant un catalyseur actif frais au lieu d'un catalyseur usé, ou bien par une plaque correcte au lieu d'une plaque défailante présentant des fissures ou des fuites de fluide ;

20 - les plaques réactives R ainsi détachables présentent une rigidité intrinsèque suffisante pour être facilement montées, démontées, déplacées et/ou transportées, aussi bien vides qu'avec leurs canaux (9) remplis de particules désactivées, en fin de vie, préalablement sur-réduites ou pleinement actives et prêtes à catalyser la synthèse normale du produit ;

25 - les plaques R présentant des canaux (9) vides sont remplies, sans aucun gaz de protection, avec des grains de précurseur de catalyseur (dans sa forme déjà calcinée) sur le site de fabrication du catalyseur et sous contrôle du fabricant du catalyseur, puis les canaux sont soigneusement fermés, par exemple par des bouchons étanchant les tubulures (20a) et (20b), après quoi les plaques sont
30 mises sous pression jusqu'à dépasser la pression de leur travail final et sont ainsi contrôlées, une par une, au point de vue de l'étanchéité et de la résistance à la pression élevée de leurs futures conditions de travail, sachant que cette opération se passe dans un montage spécial comportant deux plaques F serrant aux deux extrémités la (les) plaque(s) contrôlée(s) R pour ensuite passer les
35 opérations précédemment décrites de réduction et de formatage ;

- les plaques R de récupération contenant un "vieux" catalyseur sont transportées, avec leurs tubulures d'entrée (20a) et de sortie (20b) soigneusement bouchées afin de sécuriser le transport d'une telle charge pouvant encore être pyrophorique, jusqu'au site de fabrication du catalyseur ou
40 de régénération des plaques R, où les plaques sont vidées pour extraire les

métaux intéressants (par exemple Co, Mo, Rh, Re, Ta, Zr, Ce, Th, U, terres rares) en rendant ainsi le support du catalyseur (par exemple argile, alumine, TiO_2) inerte et totalement inoffensif pour un recyclage, une autre utilisation ou une mise en décharge définitive, et de cette façon les plaques R récupérées sont
5 alors de nouveau remplies d'un précurseur nouveau de catalyseur pour ensuite passer les opérations précédemment décrites de contrôle d'étanchéité et de résistance à la pression élevée suivie de la réduction et du formatage.

1/8

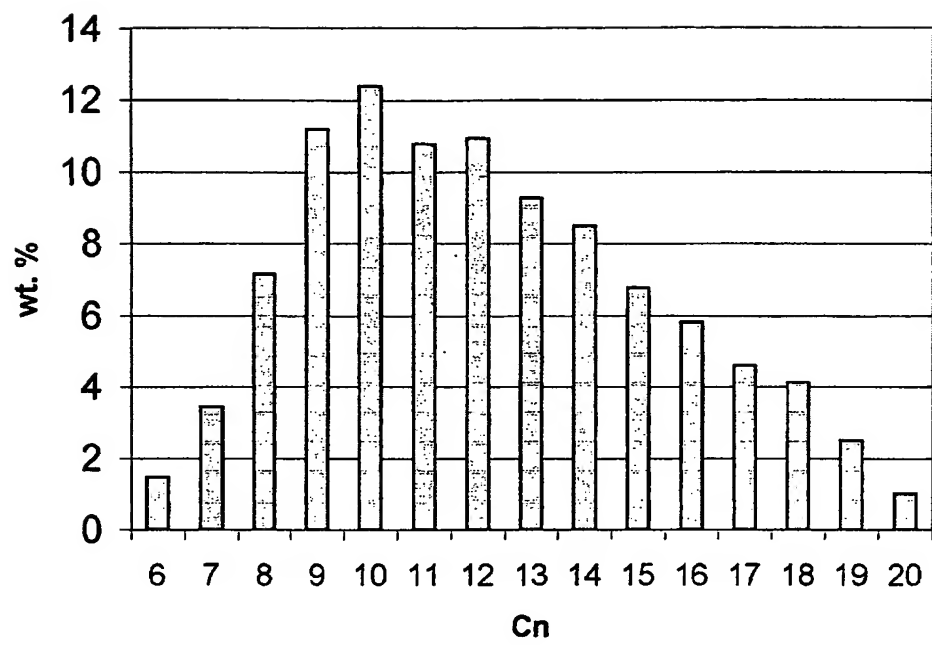


FIGURE 1

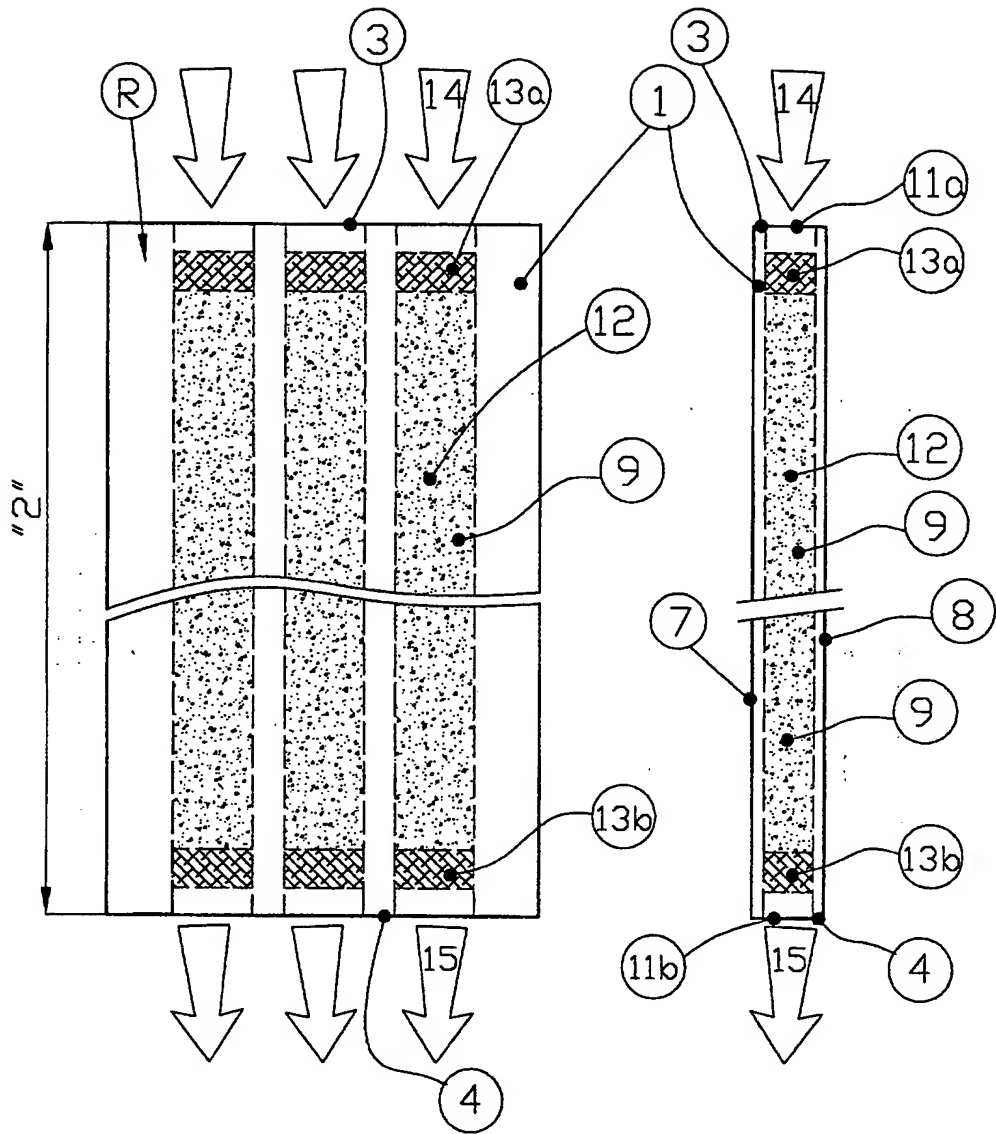


FIGURE 2a

FIGURE 2b

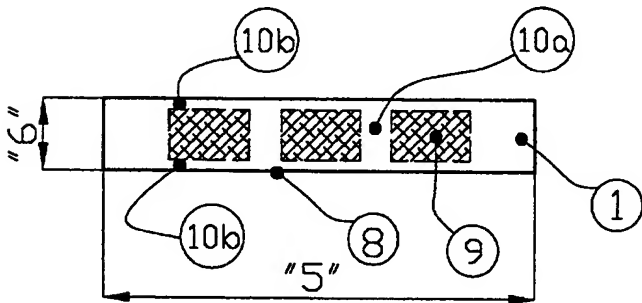


FIGURE 2c

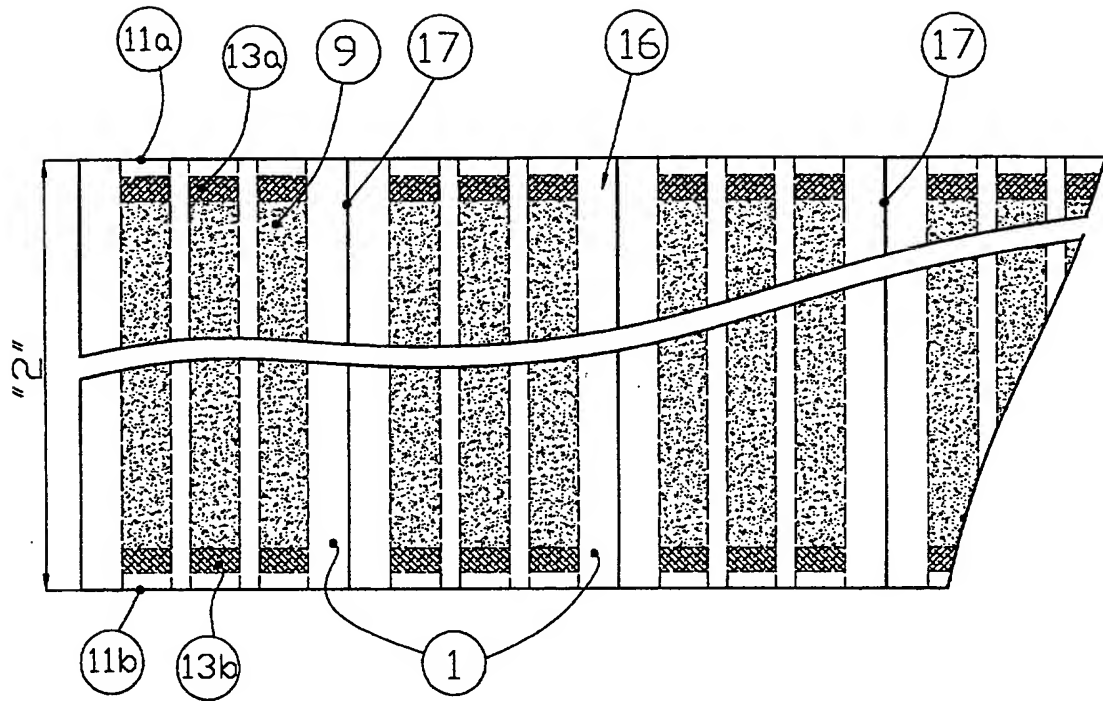


FIGURE 3a

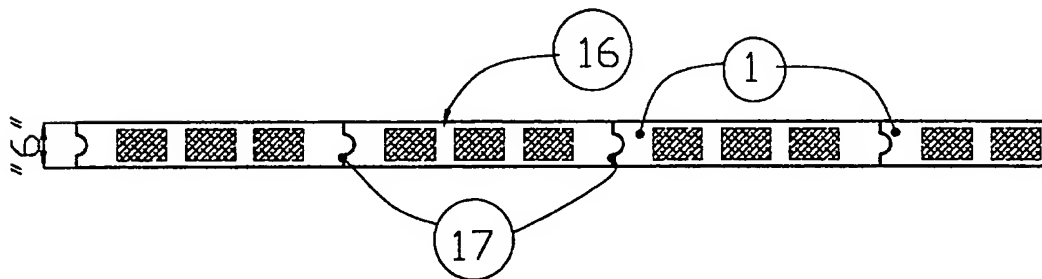
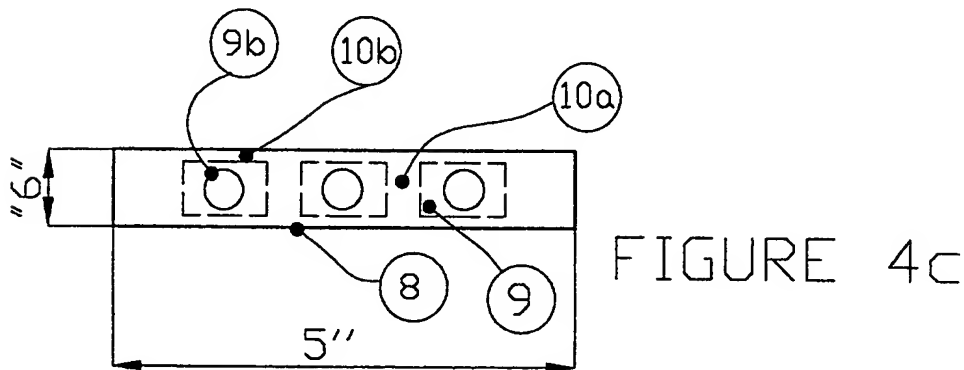
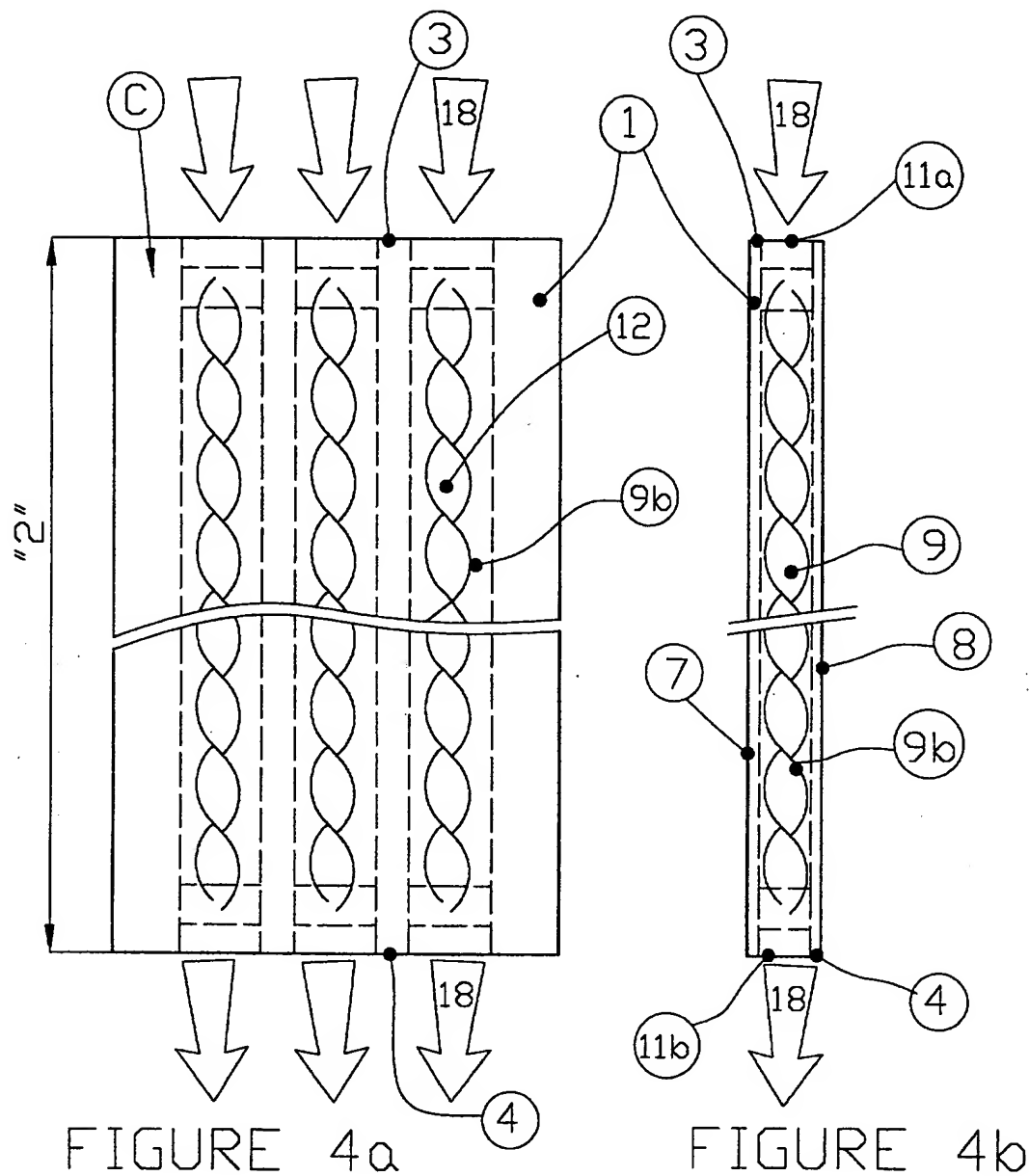
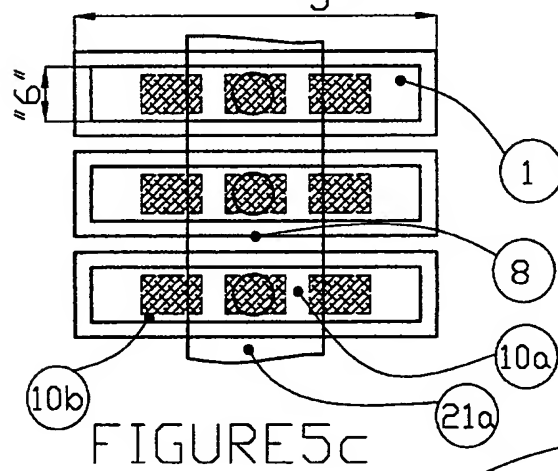
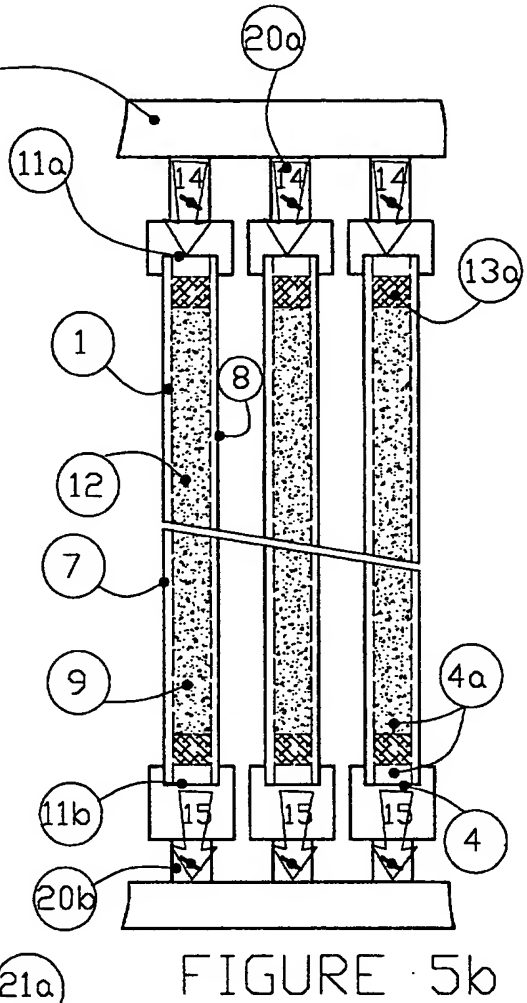
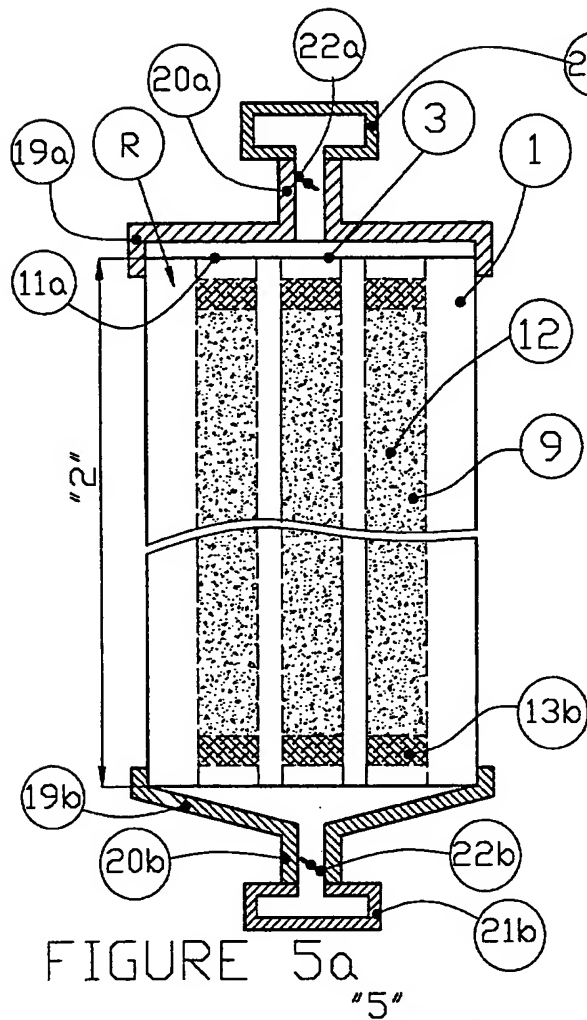
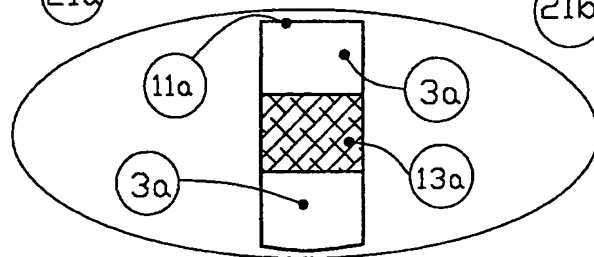


FIGURE 3b





DETAIL "ZONE 3"



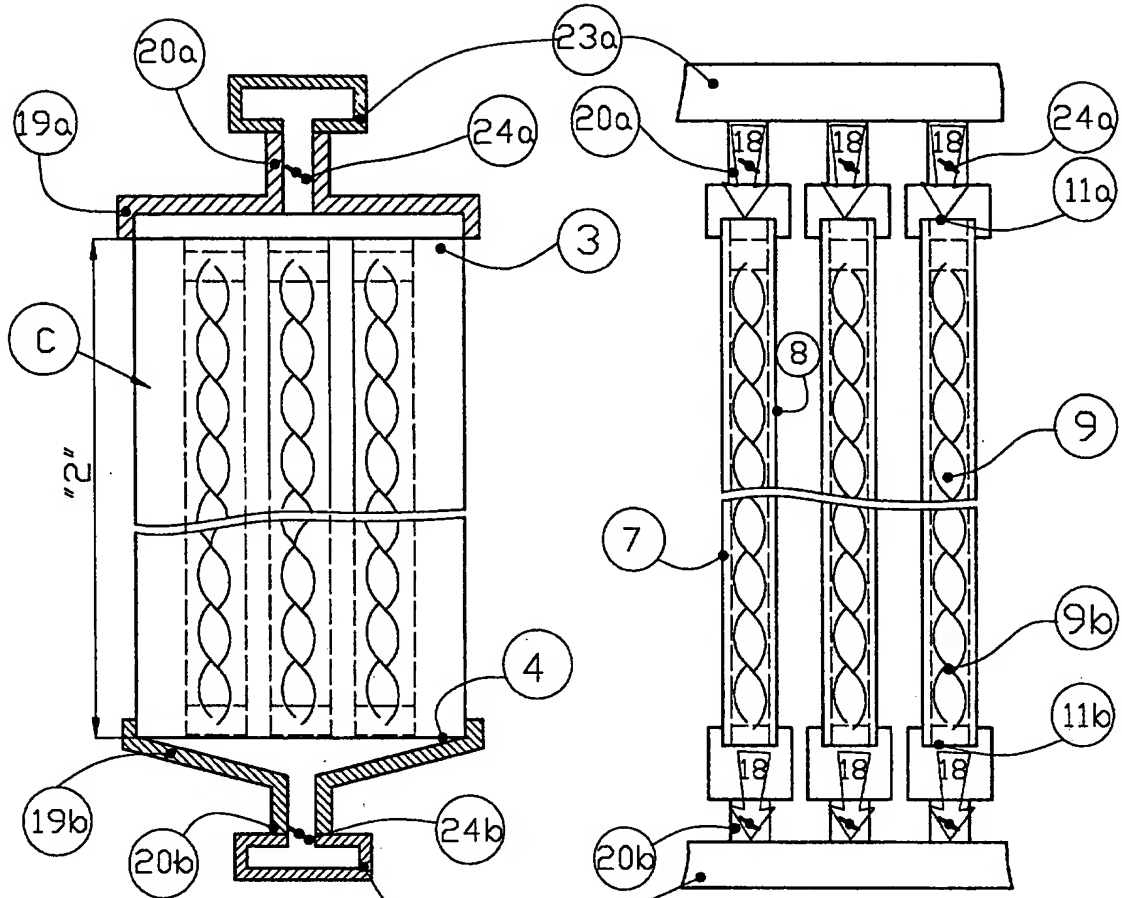


FIGURE 6a

FIGURE 6b

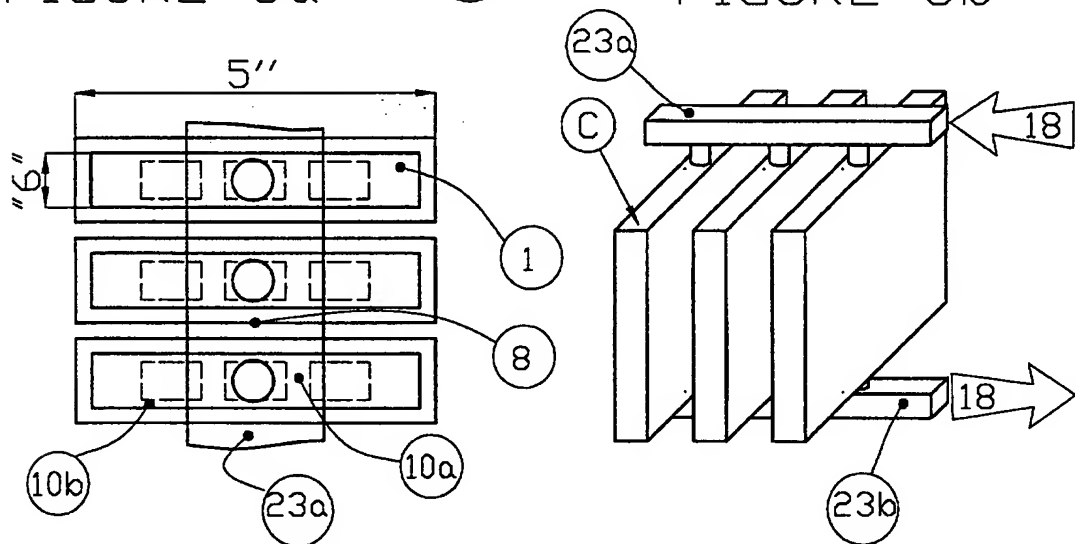


FIGURE 6c

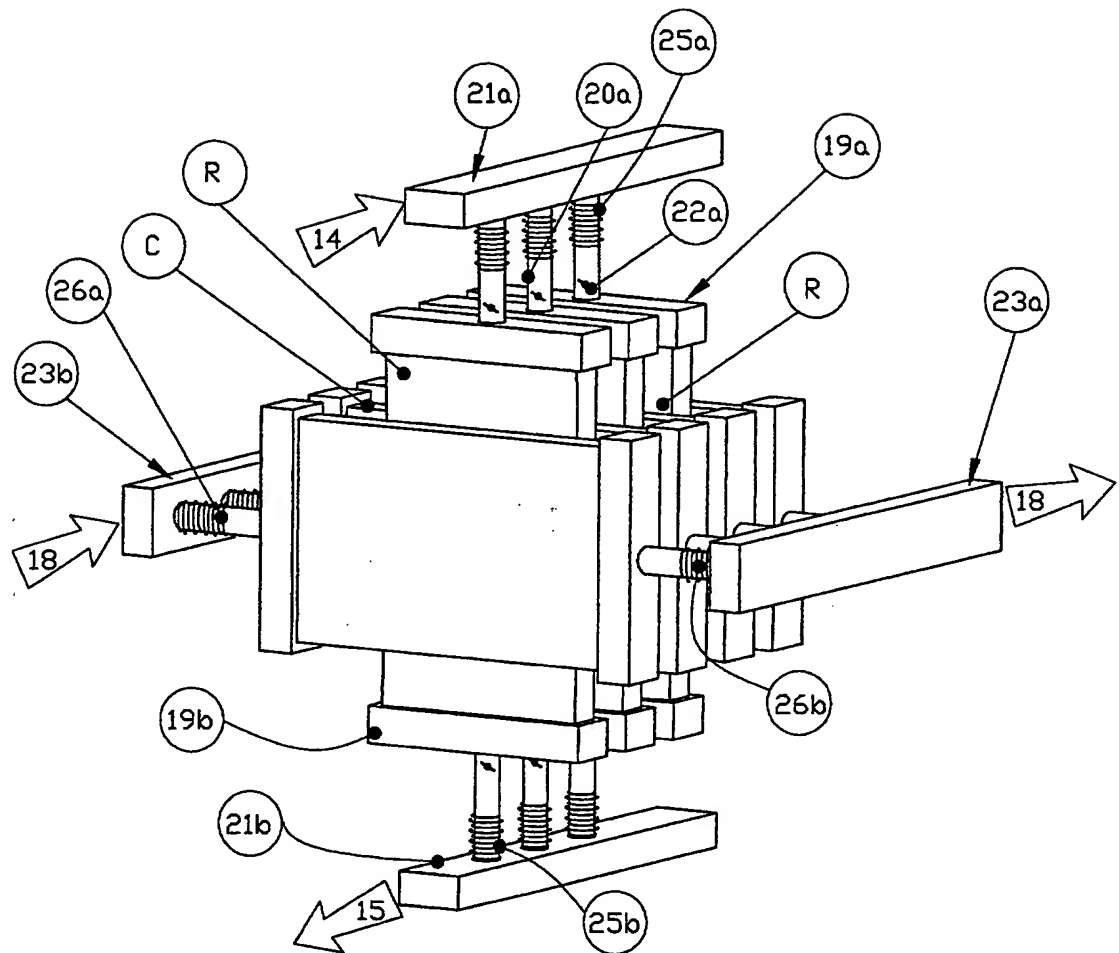


FIGURE 7

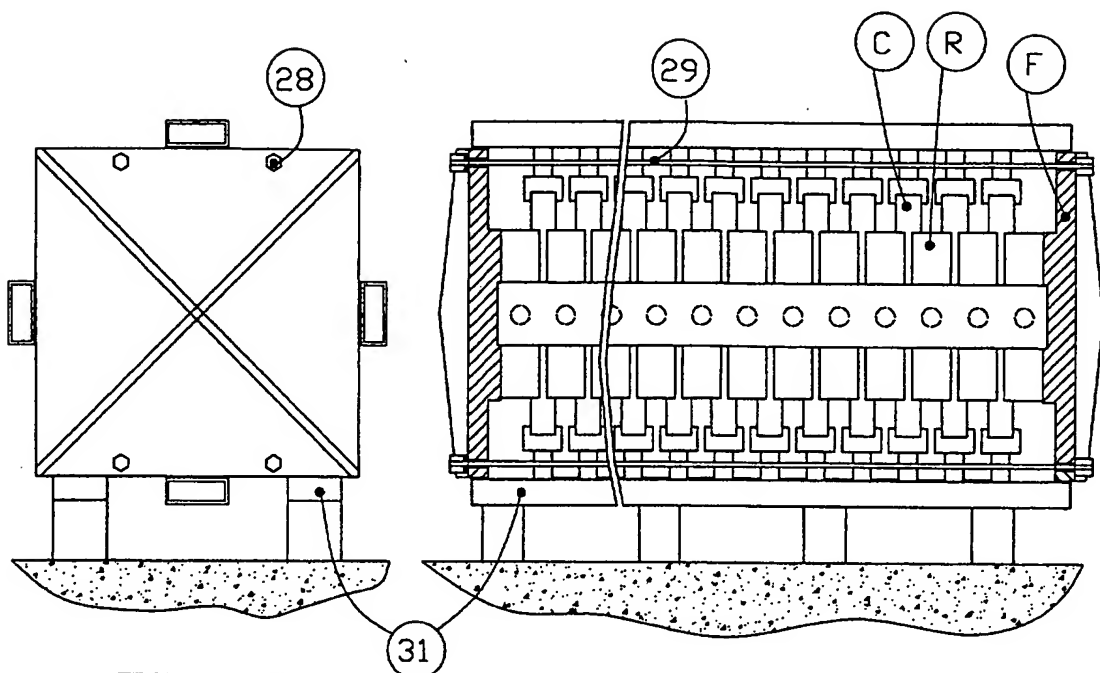


FIGURE 8a

FIGURE 8b

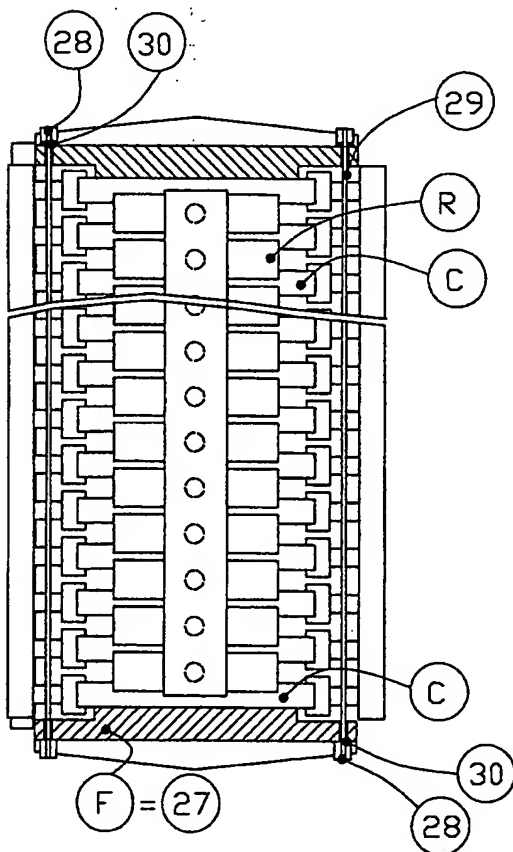


FIGURE 8c



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

2824755

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 605832
FR 0106622

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 01 12323 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 22 février 2001 (2001-02-22) ---		B01J8/02 B01J8/06 B01J19/24 B01J38/00 C07C1/04
A	WO 01 12753 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 22 février 2001 (2001-02-22) ---		
A	WO 92 10284 A (CNC DEV INC) 25 juin 1992 (1992-06-25) ---		
A	EP 1 084 990 A (XCELLSIS GMBH) 21 mars 2001 (2001-03-21) ---		
A	US 5 600 053 A (GIROD CHRISTINE J B ET AL) 4 février 1997 (1997-02-04) ---		
A	US 5 874 051 A (MEGEDE DETLEF ZUR ET AL) 23 février 1999 (1999-02-23) ---		
A	US 5 538 700 A (KOVES WILLIAM J) 23 juillet 1996 (1996-07-23) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C10G C07C F28D B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 février 2002		De Herdt, O	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0106622 FA 605832**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-02-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 0112323	A	22-02-2001	AU	6643500 A	13-03-2001
			AU	6643600 A	13-03-2001
			WO	0112323 A2	22-02-2001
			WO	0112753 A1	22-02-2001
WO 0112753	A	22-02-2001	AU	6643500 A	13-03-2001
			AU	6643600 A	13-03-2001
			WO	0112323 A2	22-02-2001
			WO	0112753 A1	22-02-2001
WO 9210284	A	25-06-1992	AU	9172991 A	08-07-1992
			WO	9210284 A2	25-06-1992
			US	5304354 A	19-04-1994
EP 1084990	A	21-03-2001	DE	19944186 A1	29-03-2001
			EP	1084990 A1	21-03-2001
US 5600053	A	04-02-1997	FR	2707186 A1	13-01-1995
			FR	2708871 A1	17-02-1995
			FR	2708872 A1	17-02-1995
			US	5525311 A	11-06-1996
			AT	171649 T	15-10-1998
			AT	206069 T	15-10-2001
			AT	206635 T	15-10-2001
			CA	2166564 A1	19-01-1995
			CN	1128506 A ,B	07-08-1996
			CN	1275432 A	06-12-2000
			DE	69413691 D1	05-11-1998
			DE	69413691 T2	08-04-1999
			DE	69428459 D1	31-10-2001
			DE	69428608 D1	15-11-2001
			WO	9501834 A1	19-01-1995
			EP	0707517 A1	24-04-1996
			EP	0766999 A1	09-04-1997
			EP	0767000 A1	09-04-1997
			ES	2123150 T3	01-01-1999
			JP	9508565 T	02-09-1997
			RU	2136358 C1	10-09-1999
			US	5600052 A	04-02-1997
			US	5762887 A	09-06-1998
US 5874051	A	23-02-1999	DE	19544895 C1	27-02-1997
			EP	0776861 A1	04-06-1997
			US	6287529 B1	11-09-2001
US 5538700	A	23-07-1996	AUCUN		

EPO FORM P0485

THIS PAGE BLANK (USPTO)